

STABILE BENZOL- UND CHINONDIKATIONEN

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Rudolf Binder
aus München

1986

1. Berichterstatter: Professor Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Professor Dr. Rudolf Grashey

Tag der mündlichen Prüfung: 24.07.1986

Tag der Abgabe: 18.06.1986

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Für meine Eltern und Sigrid

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1982 bis März 1986 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, für viele Anregungen und seine engagierte Anleitung zu wissenschaftlichem Arbeiten.

Allen, die auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle ein herzliches Dankeschön sagen:

- Herrn Dr. H.-U. Wagner für die Durchführung sämtlicher quantenchemischer Rechnungen, die Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse, für viele wertvolle Ratschläge und kritische Diskussionen;
- Frl. E. Pauser für die eifrige und geschickte Mitarbeit am experimentellen Programm;
- Frl. B. Janker und Frl. C. Cole für die tatkräftige Mitarbeit im Rahmen ihrer Ausbildung;
- den Forschungspraktikanten K. Markart, H. Diebel, P. Fritz und V. Gnutzmann für ihre Unterstützung;
- Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die zuverlässige Ausführung der Mikroanalysen;
- Herrn H. Huber, Fr. I. Bünting, Frl. E. Jungmann, Frl. C. Rohrmeier, Frl. I. Kronseder und Frl. I. Janetschek für die geschickte Aufnahme der Spektren und die erfreuliche Zusammenarbeit;
- Herrn R. Seidl für die rasche Anfertigung der Massenspektren;

- Frau C. Korb für die Auswertung der Elektronenspektren und die Arbeit am Rechner;
- den Arbeitskreismitgliedern für die freundliche Hilfsbereitschaft und viele Anregungen;
- meinem Kollegen F. Closs für sorgfältiges Korrekturlesen;
- und meiner Frau für die maschinenschriftliche Abfassung der Arbeit, das Zeichnen der meisten Formelbilder und die aufgebrachte Geduld während der letzten Monate.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A	Einleitung und Aufgabenstellung 1
B	Allgemeiner Teil 14
1.	Stabile tetradonorsubstituierte Benzol- und Chinondikationen 14
1.1	Tetradonorsubstituierte Chinone 14
1.1.1	Allgemeines 14
1.1.2	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-Decahydro-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-b]phenazin-5,10-dion <u>52</u> 16
1.1.3	2,3,5,7,8,10-Hexahydro-benzo[1,2-b:4,5-b']-bis[1.4]dithiin-5,10-dion <u>57</u> 23
1.2	Alkylierung der tetradonorsubstituierten Chinone 26
1.2.1	Allgemeines 26
1.2.2	N-alkylierte Tetraaminochinone 27
1.2.3	S-alkylierte Tetrathiochinone 32
1.3	Stabile Chinondikationen 35
1.3.1	Allgemeines 35
1.3.2	Synthese der Tetraaminochinondikationen <u>70</u> , <u>71</u> und <u>73</u> 37
1.3.3	Vergleich der spektroskopischen Daten der Chinondikationen <u>70</u> , <u>71</u> und <u>73</u> 39
1.3.3.1	IR-Spektren 39
1.3.3.2	¹ H-NMR-Spektren 40
1.3.3.3	¹³ C-NMR-Spektrum von <u>70</u> 41
1.3.3.4	ESR-Spektrum von <u>70</u> 42
1.3.3.5	Elektrochemische Untersuchungen 43
1.3.3.6	UV/VIS-Spektren 49
1.4	Donorsubstituierte Benzolderivate 50
1.4.1	Allgemeines 50

1.4.2	Reduktive Acetylierung der tetradonor-substituierten Chinone	51
1.4.3	Synthese von <u>82</u>	52
1.4.4	Synthese von <u>84</u>	53
1.4.5	Diskussion der spektroskopischen Daten von <u>78</u> - <u>82</u> und <u>84</u>	54
1.5	Stabile Benzoldikationen	58
1.5.1	Allgemeines	58
1.5.2	Synthese der Dikationsalze <u>90</u> und <u>91</u>	61
1.5.3	Elektrochemische Untersuchungen	62
1.5.4	Diskussion der spektroskopischen Daten von <u>88</u> - <u>91</u>	64
1.5.4.1	UV/VIS-Spektren	64
1.5.4.2	¹ H-NMR-Spektren	66
1.5.4.3	¹³ C-NMR-Spektrum von <u>91</u>	68
2.	Stabile Dihydro-pyrazino[2,3-g]chinoxalindikationen	71
2.1	Allgemeines	71
2.2	Synthese und spektroskopische Daten der Dihydro-pyrazino[2,3-g]chinoxalindikationen	72
2.2.1	Umsetzung von Dihydroxychinon <u>101</u> mit N-Methylethylendiamin (<u>104</u>)	72
2.2.2	Alkylierung von <u>100</u>	74
2.2.3	1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-pyrazino[2,3-g]-chinoxalin (<u>110</u>)	77
2.2.4	Dihydro-pyrazino[2,3-g]chinoxalindikationen	79
2.2.4.1	Synthese	79
2.2.4.2	UV/VIS-Spektren	80
2.2.4.3	IR-Spektren	82
2.2.4.4	¹ H-NMR-Spektren	82
2.2.4.5	¹³ C-NMR-Spektren	84
2.2.4.6	Elektrochemische Untersuchungen	85
2.2.5	TCNQ-Salze <u>115</u> und <u>116</u>	87

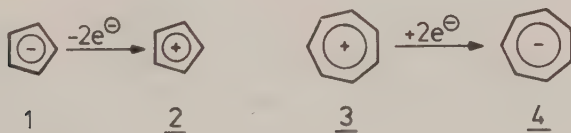
3.	Tetrahydro-pyrazino[2,3-b]phenazine	90
3.1	Allgemeines	90
3.2	Synthese neuer Tetrahydro-pyrazino[2,3-b]-phenazine	93
3.3	Diskussion der spektroskopischen Daten der Tetrahydro-pyrazino[2,3-b]phenazine	95
3.3.1	^1H -NMR-Spektren	95
3.3.2	^{13}C -NMR-Spektren	99
3.3.3	UV/VIS-Spektren	99
3.3.4	IR-Spektren	100
3.4	Alkylierung von <u>131a</u>	100
3.5	TCNQ-Salz <u>141</u>	103
4.	Stabile Benzoldikationen mit Fluorindingerüst	104
4.1	Allgemeines	104
4.2	Neue Chinoxalino[2,3-b]phenazinderivate	109
4.2.1	Synthese	109
4.2.2	Diskussion der spektroskopischen Daten des o-Chinons <u>149</u>	112
4.2.3	Diskussion der spektroskopischen Daten der neuen 5,14-Dimethyl-5,14-dihydro-chinoxalinophenazine <u>150</u> , <u>151</u> und <u>152</u>	113
4.2.3.1	^1H -NMR-Spektren	113
4.2.3.2	^{13}C -NMR-Spektrum von <u>150a</u>	115
4.2.3.3	UV/VIS-Spektren	117
4.3	Alkylierte Chinoxalinophenazine	120
4.3.1	Synthese	120
4.3.2	Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften von <u>35</u>	121
4.3.2.1	UV/VIS-Spektren	121
4.3.2.2	^1H -NMR-Spektren	126
4.3.2.3	^{13}C -NMR-Spektrum von <u>35a</u>	128
4.3.3	Leitfähigkeitsmessung von <u>35b</u>	130

4.4	Redoxverhalten von <u>35</u> , Isolierung des Radikalkations <u>156</u>	130
4.4.1	Elektrochemisches Verhalten von <u>35</u> und <u>155</u>	130
4.4.2	Radikalkation <u>156</u>	134
4.5	TCNQ-Salz <u>158</u>	135
4.6	5,16-Dihydro-5,16-dimethyl-benzo[b]-chinoxalino[2,3-b]phenazin <u>160</u>	137
4.7	Cyclohexantetraonderivate	140
4.7.1	Allgemeines	140
4.7.2	Synthese und Diskussion der spektroskopischen Daten von <u>175</u> - <u>178</u>	142
4.7.3	Umsetzung mit o-Phenylendiamin	146
C	Experimenteller Teil	147
D	Zusammenfassung	180
E	Literaturverzeichnis	185

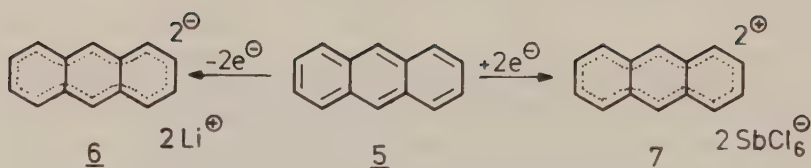
A EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Nach Hückel¹ ist ein Aromat ein monocyclisches, konjugiertes planares π -System, das $(4n+2)\pi$ -Elektronen besitzt. Systeme mit $(4n)\pi$ -Elektronen, die im Gegensatz zu den Aromaten gegenüber einem offenkettigen Vergleichssystem destabilisiert sind, werden nach Breslow² und Dewar³ als Antiaromaten bezeichnet.

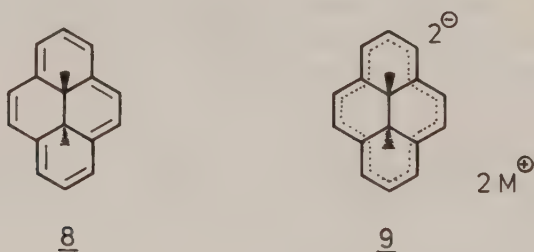
Durch Hinzufügen oder Abziehen von zwei π -Elektronen sollte man also - zumindest formal - von einem Aromaten zu einem Antiaromaten gleicher Struktur kommen. So sollte man beispielsweise durch Entzug von zwei Elektronen, das heißt durch Zweielektronenoxidation, vom aromatischen 6π -Cyclopentadienid 1 zum antiaromatischen Cyclopentadienylkation 2 gelangen. Andererseits entstünde aus dem aromatischen 6π -Tropylium-Kation 3 durch Aufnahme von zwei Elektronen, also durch Reduktion, das antiaromatische 8π -Tropylidenyl-Anion 4. Diese beiden Reaktionen wurden noch nicht präparativ durchgeführt.



Setzt man ein ungeladenes aromatisches System ein, so kommt man durch Redoxprozesse zu doppelt geladenen antiaromatischen Verbindungen. So wurden ausgehend vom Anthracen 5 mit 14π -Elektronen durch Reduktion mit Lithium in Tetrahydrofuran das 16π -Anthracendianion 6 und durch Oxidation mit Antimonpentafluorid in Chlorsulfurylfluorid das 12π -Anthracendikation 7 in Lösung hergestellt und spektroskopisch charakterisiert⁴⁻⁶.



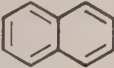
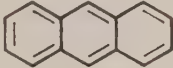
Vor allem bei Annulenen wurden mit Hilfe solcher Redoxreaktionen die Auswirkungen verschiedener Elektronenkonfigurationen im gleichen Ringsystem untersucht^{7,8}. Am auffälligsten schlagen sich die Unterschiede zwischen Aromaten und Antiaromaten in den ¹H-NMR-Spektren nieder. Die Signale der Methylgruppen der aromatischen 14 π -Verbindung 8 liegen bei -4.25 ppm, im antiaromatischen 16 π -Dianion 9 dagegen bei +21 ppm⁹. Die Ringstromeffekte auf die Ringprotonen in 8 und 9 sind kleiner. Sie liegen im Bereich von $\Delta\delta = 4-5$ ppm.



Entscheidend dafür, wie leicht eine Verbindung Redoxreaktionen eingeht, ist die Lage der Grenzorbitale, zum Beispiel für die Oxidation die Lage des HOMOs in der zu oxidierenden Verbindung. Anhaltspunkte, um die Oxidierbarkeit einer Verbindung abzuschätzen, sind die berechneten Orbitalenergien, Ionisationspotentiale, Redoxpotentiale und mit Einschränkungen auch die Elektronenspektren¹⁰. Ionisationspotentiale beziehen sich auf die Oxidation in der

Gasphase. Sie sind experimentell nur schwer zugänglich. Redoxpotentiale beziehen sich dagegen auf die Oxidation in Lösung. Sie sind durch Cyclovoltammetrie¹³ relativ leicht zu bestimmen und sollen in dieser Arbeit noch nähere Erwähnung finden. In verschiedenen Arbeiten¹⁰⁻¹² wurde nachgewiesen, daß zwischen den erwähnten Größen ein linearer Zusammenhang besteht. Zum Vergleich seien die nach Hückel berechneten HOMO-Energien¹⁴ und Oxidationspotentiale¹⁵ einiger Aromaten angegeben.

Tabelle 1: HOMO-Energien¹⁴ $E_{\text{HOMO}} [\beta]$ und Oxidationspotentiale¹⁵ $E_{1/2} [V]$ einiger aromatischer Verbindungen

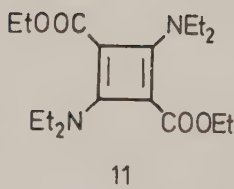
				
	<u>1</u>			<u>5</u>
E_{HOMO}	0.618	1.000	0.618	0.414
$E_{1/2}$		2.08	1.34	0.84

Benzol läßt sich unter den aromatischen Carbocyclen am schwersten oxidieren. Bis jetzt wurde nur sein Radikalkation anhand des ESR-Spektrums in Lösung bei tiefer Temperatur charakterisiert^{16,17} (oberhalb 110 K findet man nur Dimere). Das Benzoldikation 10, das mit 4π -Elektronen das einfachste antiaromatische Dikation darstellt, konnte bis jetzt nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden¹⁸. Bei dem Versuch, Benzol mit Antimonpentafluorid in Chlorsulfurylfluorid zu oxidieren, wiesen Olah und Forsyth¹⁹ nur protoniertes Benzol (C_6H_7^+) nach.

HMO-Rechnungen bestätigen²⁰⁻²², daß das Benzoldikation 10 ein Antiaromat sein sollte. Nach der Hundschen Regel müßten die entarteten Grenzorbitale im planaren symmetrischen

Benzoldikation 10 einfach besetzt sein und das System im Triplett-grundzustand vorliegen. Allerdings stabilisieren sich viele antiaromatische Systeme, wie zum Beispiel das 4π -Cyclobutadien 11, durch Aufhebung der Entartung der Grenzorbitale, beispielsweise durch Pseudo-Jahn-Teller-Verzerrung^{23,24}. Beim Benzoldikation entstünde so ein Singulett-Grundzustand.

Abbildung 1: MO-Schemata für das Triplett- und Singulett-Benzoldikation 10



Dewar und Holloway²⁵ sagen anhand von MINDO/3-Rechnungen an verschiedenen substituierten Benzoldikationen voraus, daß die planare Struktur 10a mit gleichlangen C-C-Bindungen und D_{6h} -Symmetrie zwar ein Energieminimum ist, die stabilste Konfiguration jedoch je nach Substituenten eine verzerrt planare Struktur mit zwei verlängerten C-C-Bindungen 10b oder sogar eine Cyclohexan-sesselartige Struktur 10c ist. Beide kann man sich aus Allylkationeneinheiten aufgebaut denken. Bei allen drei Strukturen sollen die Energieabstände zwischen Singulett und Triplett sehr klein sein. 10a - c unterscheiden sich im übrigen nur

wenig in ihrer Energie.



10a

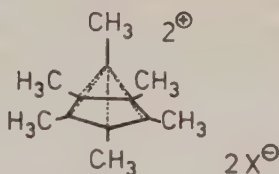


10b



10c

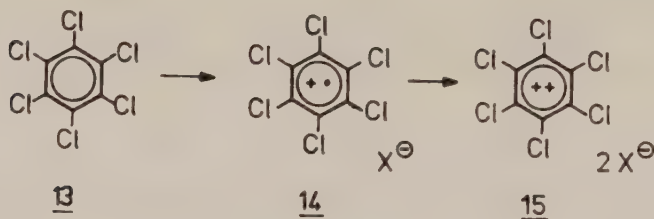
Eine besondere Struktur hat das Hexamethylbenzoldikation 12. Es wurde aus mehreren Vorstufen, die allerdings alle keinen Sechsring enthalten, hergestellt²⁶. Die Spektren von 12 sind im Einklang mit einer pentagonal pyramidalen Struktur.



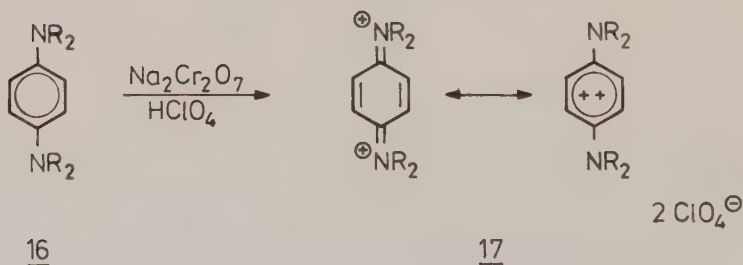
12

Kationen werden durch Substituenten mit freien Elektronenpaaren stabilisiert. Am günstigsten sind dazu starke Donoren wie Aminogruppen, aber bei elektronenarmen Verbindungen wie dem Benzoldikation können auch Substituenten mit stärkerem -I und schwächerem +M-Effekt stabilisierend wirken. So konnten Wasserman und Mitarbeiter²⁷ aus dem Hexachlorbenzol 13 durch Oxidation in zwei Stufen - zuerst mit einem Gemisch von Antimonpentafluorid und Chlor zum Radikalkation 14, dann photochemisch bei 77 K - das erste symmetrische Benzoldikation 15 herstellen. Die Stabilisierung geht allerdings nur so weit, daß 15 in Lösung bei 77 K spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Schon bei 196 K läßt es sich nur einige Minuten halten. 15 liefert ein Triplet-E-SR-Spek-

trum, das auf eine planare, D_{6h} -symmetrische Struktur deutet.

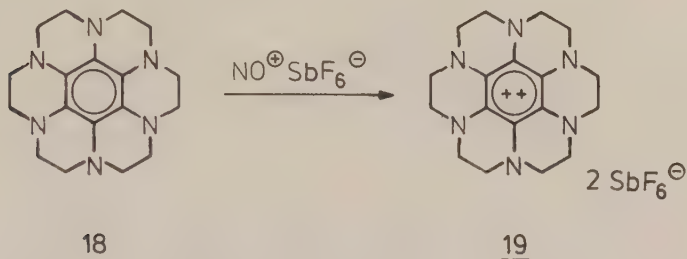


Hünig und Mitarbeiter²⁸ oxidierten N,N,N',N'-Tetraalkyl-p-phenylendiamine (**16**) zu isolierbaren, farblosen p-Benzochinon-diiminiumsalzen **17**, die man auch als Benzoldikationen auffassen kann. Sie sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und starke Oxidationsmittel; zum Teil werden sie schon durch Lösungsmittel zu den Radikalkationen reduziert.



Im Laufe dieser Arbeit synthetisierten Breslow und Mitarbeiter²⁹ auch ein stabiles, isolierbares Benzoldikations-salz **19** mit sechs Aminosubstituenten. Da Hexakisdimethylaminobenzol nicht oxidiert werden konnte³⁰, stellten sie ein überbrücktes Hexaminobenzolderivat **18**, das sogenannte "wheel", dar. Die Ethylenbrücke zwischen den Stickstoffatomen verhindert störende sterische Wechselwirkungen zwi-

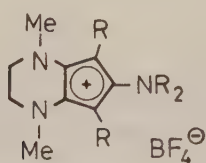
schen den Dialkylaminogruppen am Ring. 19 besitzt einen Triplett-Grundzustand.



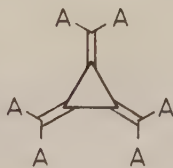
Von besonderem Interesse sind solche 4π -Antiaromaten als mögliche Komponenten für organische Ferromagneten. Mc Connells Voraussage³¹, daß auch organische Radikale im festen Zustand Ferromagnetismus zeigen könnten, wurde von Breslow³⁰ weiter präzisiert. Man sollte organische Ionen mit Triplettgrundzustand und Singulettionen kombinieren, die beide mindestens C_3 -Symmetrie aufwiesen und zwischen denen Ladungsübergang möglich sei. Wie bei den erwähnten Benzoldikationen wurden auch bei Cyclopentadienylkationen³² schon Vertreter mit Triplettgrundzustand nachgewiesen. Diese Triplettverbindungen waren jedoch zu wenig stabil, um sich als Bausteine für organische Ferromagneten zu eignen. Stabile Cyclopentadienylkationen wie 20 wurden erst kürzlich von Gompper, Glöckner³³ und Geßner³⁴ beschrieben. Die Kombination von 19 mit Radialenen des Typs 21 führte zu antiferromagnetischen Systemen³⁵.

Ein anderer Weg zu organischen Ferromagneten wird von Iwamura beschritten. Er synthetisierte "high-spin-Polycarbene" wie das Tetracarben 22, das zwar bei tiefer Temperatur in Matrix einen Nonettgrundzustand besitzt, aber auch

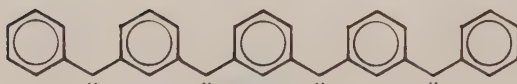
nur antiferromagnetisches Verhalten zeigt³⁶.



20



21



22

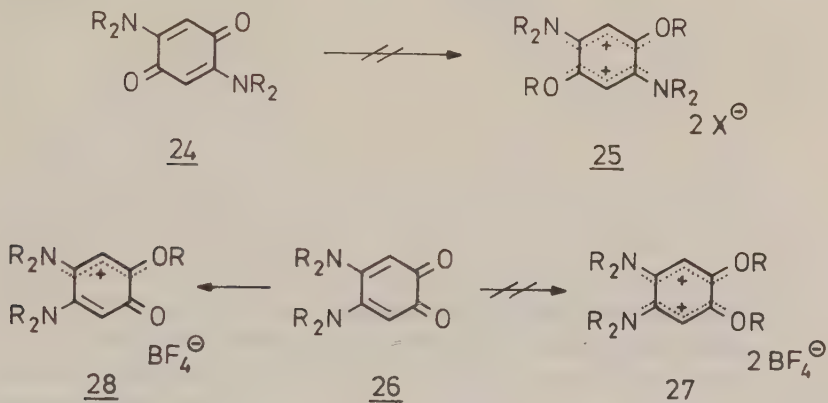
Wie erwähnt, ist nach Rechnungen²⁵ schon beim unsubstituierten Benzoldikation 10 eine Struktur mit Allylkation-ähnlicher Elektronenverteilung zu erwarten. Das unsubstituierte Allylkation wurde nur in Lösung nachgewiesen³⁷. Durch Substitution mit zwei Aminogruppen entsteht ein stabiles isolierbares Vinamidiniumsalz³⁸. Analog sollte die Einführung von vier Aminogruppen in 1,2,4- und 5-Stellung von 10 zu besonders stabilen Dikationen 23 führen.



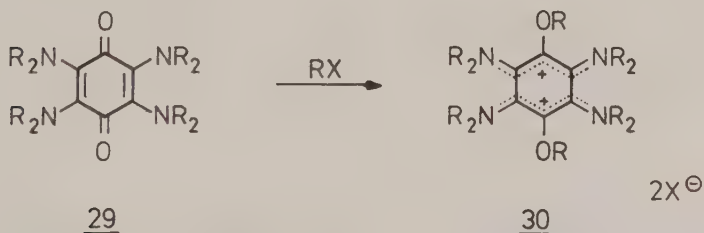
23

Denkbare Synthesewege für solche tetradonorsubstituierte Dikationen wären die Oxidation geeigneter substituierter Benzolderivate oder auch eine zweifache O-Alkylierung von Aminochinonen. Sengüler³⁹ untersuchte die Alkylierung bis-

dialkylaminosubstituierter Chinone wie 24 und 26. Sie konnte keine Dialkylierungsprodukte 25 oder 27 nachweisen, bei ortho- und Naphtochinonen gelang ihr die Isolierung monoalkylierter Verbindungen⁴⁰ wie 28.

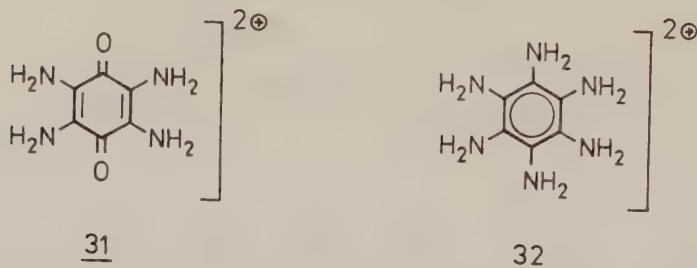


Verwendet man Tetraaminochinone 29, sollte ein Dikation 30 entstehen, das stabiler als 25 ist. In der abgebildeten Grenzstruktur für 30 sind wie in 23 zwei Vinamidiniumuntereinheiten zu finden.

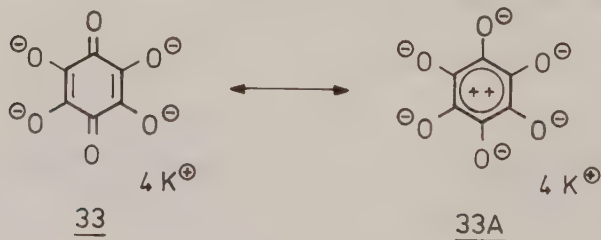


Als elektronenreiche Verbindungen sollten sich Tetraaminochinone 29 auch oxidieren lassen. Die Bildungsenergien des Tetraamino-p-benzochinondikations 31 und des Hexaaminobenzoldikations 32 haben nach MNDO-Rechnungen von Wagner⁴¹

(s. 1.3.1) die gleiche Größenordnung. Besonders interessant ist der geringe Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplettzustand von 31 ($0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$).

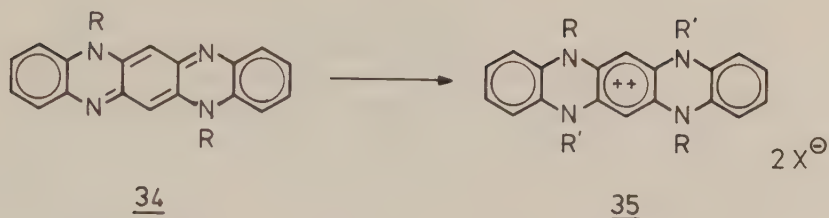


Einen weiteren Hinweis, daß man von Chinonen zu Benzoldikationen kommen könnte, liefert eine Arbeit von West⁴². Er konnte das Tetrakaliumsalz des Tetrahydroxychinons 33 isolieren und schloß aus dessen IR-Spektrum, daß ein symmetrisches Anion mit gleichen C-C und C-O-Bindungsabständen, aber leicht in die Sesselform verzerrtem Ring vorliegt. ESR-Spektren konnten nicht erhalten werden. Die Grenzstruktur 33A zog West nicht in Betracht.



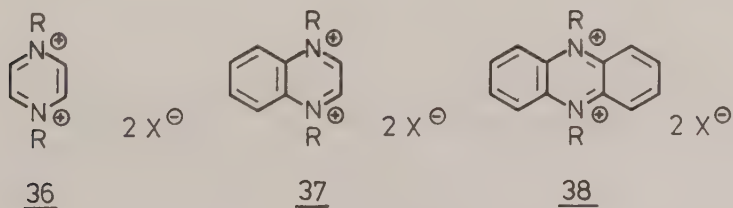
Durch Angliederung von zwei Benzolringen an 23 resultiert ein Dikation der Struktur 35, das noch stabiler sein sollte als 23. Derivate von 35 wurden bis jetzt nur einmal in einem japanischen Patent⁴³ ohne Herstellungsvorschrift erwähnt. Sie sollen durch Alkylierung der entsprechenden

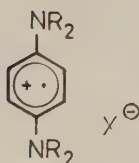
Fluorindine 34 entstehen.



Doppeltprotonierte Fluorindine 35a ($R'=H$) waren schon lange bekannt. Monoalkylierte Fluorindine^{43,44} wurden vor allem wegen ihrer tiefblauen Farbe näher untersucht. Sie eignen sich zum Färben von Baumwolle und Polyacrylnitril^{45a}. Größere Bedeutung haben jedoch die Dioxazinfarbstoffe. Sengüler³⁹ alkylierte das 5,12-Dimethylfluorindin 34a ($R=CH_3$). Sie gelangte allerdings nicht zu einem analysenreinen Dikation.

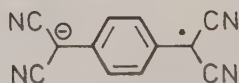
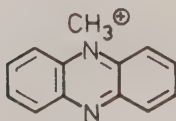
Ähnliche doppelte Alkylierungen führen bei Pyrazin⁴⁶ und Chinoxalin⁴⁷ zu den Dikationen 36 und 37, die, wie auch die Phenazinsysteme⁴⁸ 38, zu Radikalkationen und Neutralverbindungen reduziert werden können. Die Rückoxidation zu den Dikationen in zwei Stufen ist zum Teil ebenfalls möglich. Es liegen also mehrstufige Redoxsysteme⁴⁹ vor. Andere bekannte Beispiele für mehrstufige Redoxsysteme sind die Chinone oder auch die Hünigschen Chinondiiminiumsalze 17.





39

Besonders interessant an solchen Systemen sind die Radikalkationzwischenstufen, da sie einerseits innerhalb des Systems besonders langwellige UV/VIS-Absorptionsmaxima besitzen⁴⁹, andererseits in Kombination mit geeigneten Anionen beachtliche Leitfähigkeitswerte aufweisen können. Radikalkationen des Typs 39, die "Wursterschen Kationen", wurden schon im letzten Jahrhundert⁵⁰ isoliert. Ihr Radikalcharakter wurde allerdings erst Jahrzehnte später von Weitz⁵¹ erkannt. Das 7,7,8'-Tetracyanochinodimethan(TCNQ)-Salz von 37 liegt mit etwa $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ im Halbleiterbereich^{52a}. Das N-Methyl-phenazinium-TCNQ-Salz 40, kurz "NMP-TCNQ", weist jedoch mit $1.4 \cdot 10^2 \text{ S cm}^{-1}$ eine der höchsten Leitfähigkeitswerte organischer Verbindungen auf⁵³. Neben den Moleküleigenschaften Redoxpotential, Struktur und Größe müssen "organische Leiter" aber auch strenge Anforderungen an die Kristallstruktur erfüllen. Schon der Ersatz der Methylgruppe in 40 durch eine Ethylgruppe führt zu einem Isolator⁵⁴.



40

Aufgabe dieser Arbeit war es:

- stabile Benzoldikationen zu synthetisieren,
- ihr Redoxverhalten,
- die Eigenschaften der Radikationen
- und die Umsetzung von Fluorindinderivaten mit Elektrophilen zu untersuchen.

B ALLGEMEINER TEIL

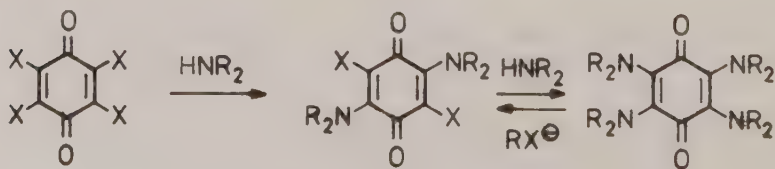
1. Stabile tetradonorsubstituierte Benzol- und Chinondikationen

1.1 Tetradonorsubstituierte Chinone

1.1.1 Allgemeines

Nach den in der Einleitung gemachten Ausführungen müßte man erwarten, daß eine doppelte O-Alkylierung nur bei Chinonen mit vier starken Donorsubstituenten, also bei Tetraaminochinonen, vielleicht auch bei Tetrathiochinonen gelingt. Besonders Chinone, bei denen die Aminogruppen in einem gesättigten Ring eingebaut sind, sollten wie bei Breslow's "wheel" 18 zu stabilen Benzoldikationen führen.

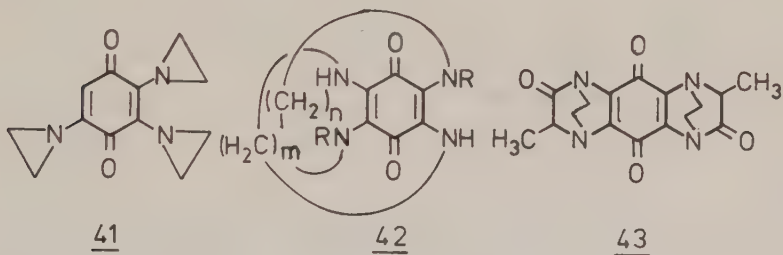
Tetraamino-p-benzochinone 29 werden im allgemeinen aus Halogen-, Alkoxy- oder Alkylthiochinonen hergestellt^{55a}. Substituenten in 2- und 5-Stellung lassen sich glatt durch Aminogruppen ersetzen. Nur bei dem teuren und schlecht herzustellenden⁵⁶ Fluoranil können auch die restlichen Substituenten leicht substituiert werden. Bei den anderen Verbindungen ist die Einführung der restlichen zwei Aminogruppen schwieriger und gelingt nur mit besonders reaktiven Aminen, wie zum Beispiel Piperidin im Fall des Chloranils^{55b} oder Aziridin bei Alkoxy- oder Alkylthiochinonen^{55c}, oder über den Umweg von Acylaminoverbindungen^{55d}.



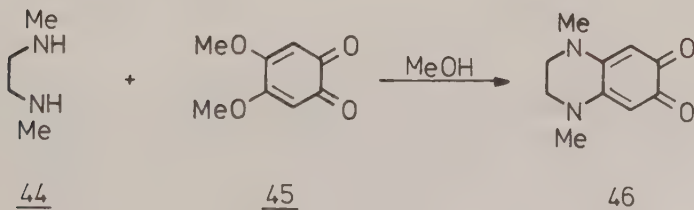
X = Hal, OR, SR

29

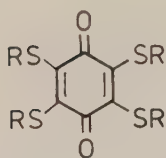
Chinone mit Aziridinresten, wie zum Beispiel das unter dem Namen Trenimon erhältliche Tris-(1-aziridinyl)-chinon 41, fanden Verwendung als Cytostatika^{45b}. In 29 lassen sich zwei Aminreste relativ leicht gegen andere Amino- oder Alkoxy-Reste austauschen. Mit langen Ketten überbrückte Tetraaminochinone 42 wurden von Schill und Mitarbeitern⁵⁷ in mehreren Stufen über Acylaminoverbindungen hergestellt. In dem von russischen Autoren⁵⁸ beschriebenen Chinon 43 sind die Stickstoffatome in einen Ring eingebaut. Die freien Elektronenpaare an den N-Atomen sind jedoch in orthogonale Stellung zum π -System des Chinons gezwungen und können so nicht zur Stabilisierung einer positiven Ladung beitragen.



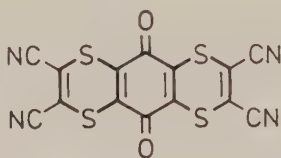
Sengüler³⁹ gelang die Herstellung des o-Chinons 46 aus 4,5-Dimethoxy-o-chinon 45 mit N,N'-Dimethylethylendiamin 44.



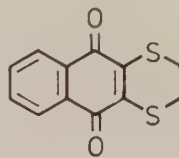
Die Herstellung von Tetrakis(alkylthio)-chinonen 47 ist einfacher als die von 29. Sie erfolgt durch Umsetzung von Mercaptiden mit Chloranil^{59,60}.



47



48

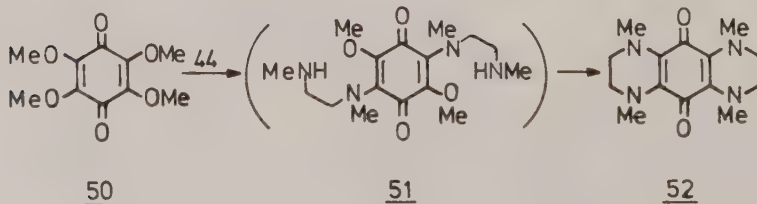


49

48, von Fickentscher⁶¹ synthetisiert, ist das einzige Tetrathio-p-benzochinon, in dem die Schwefelatome über zwei Kohlenstoffe miteinander verbunden sind. In der Naphthoquinonreihe existiert auch die entsprechende Verbindung 49 mit einer Ethylenbrücke⁶².

1.1.2 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-Decahydro-1,4,6,9-tetramethylpyrazino[2,3-b]phenazin-5,10-dion 52

Setzt man Tetramethoxy-p-benzochinon 50 mit N,N'-Dimethylethyldiamin 44 im Überschuß ohne Lösungsmittel um, so erhält man das Tetraaminochinon 52 in Form schöner, dunkelblauer Kristalle.



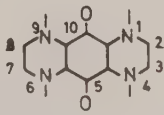
50

51

52

Vermutlich entsteht zunächst die Verbindung 51, die außer durch den erwünschten Ringschluß zu 52 auch mit 50 zu Polymeren reagieren oder Redoxreaktionen (vgl. Kap. 1.4) eingehen kann. Dies erklärt die mäßige Ausbeute, die auch durch Variation der Reaktionsbedingungen nicht verbessert werden konnte. Die spektroskopischen Daten von 52 finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2: Spektroskopische Daten von 52

$^1\text{H-NMR}$ $\delta [\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu [\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}], (\lg \epsilon)$
2.94 s (CDCl_3)	1618 s 1557 s 1361 s	232 (4.11) 255, s (4.02) 394 (4.06) 627 (2.29)
2.83 s (CD_3CN)		
2.75 s 12H (N-CH_3)		
2.82 s 8H (N-CH_2) (d_6 -DMSO)		
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta [\text{ppm}]$		
42.92 m (q) (N-CH_3)		
47.98 m (t) (C-2,3,7,8)		
132.48 s (C-4a,5a,9a,10a)		
177.98 s (C-5,10)		

IR- und UV/VIS-Spektren von verschiedenen Tetraaminochinonen 29 wurden von Wallenfels und Draber⁶³ gemessen. Besonders die tiefe Farbe von 29 veranlaßte sie⁶⁴ zu der

Annahme, daß durch Delokalisation der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen die chinoide Struktur zugunsten von 29A zurücktritt. Sie schlugen für 29 den Namen "Stellachinone" vor.

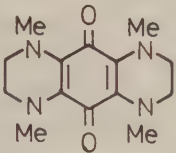
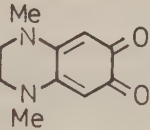


Hauptsächlich aufgrund der Lage der Carbonylbanden in den IR-Spektren kamen sie später zu dem Schluß⁶³, daß sowohl 2,5-Diaminochinone 24, als auch Tetraaminochinone 29 im Grundzustand echte Chinonstruktur besitzen müssen. Im Vergleich zu den Benzochinonen 53 und 54 (s. Tabelle 3) liegen die $\nu_{C=O}$ -Werte zwar bei relativ kleinen Wellenzahlen. Nach einer von Fassel⁶⁵ angegebenen Korrelation entspricht aber zum Beispiel einem Werte von 1620 cm^{-1} eine $C=O$ -Bindungslänge von $1.25\text{ \AA}$, die nur wenig von der im p-Benzochinon⁶⁶ ($1.22\text{ \AA}$) abweicht.

Tabelle 3: Carbonylfrequenzen verschiedener Chinone [cm^{-1}]

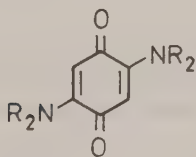
 <u>53</u> ⁶⁷ 1658	 <u>29b</u> ⁶³ 1630	 <u>29c</u> ⁶³ 1620
-------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

Fortsetzung Tabelle 3

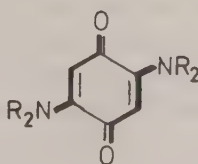
 <u>52</u> 1618	 <u>46</u>³⁹ 1600	 <u>54</u>⁵⁵ 1658 (1680)
--	---	--

Auch eine PPP-Rechnung von Klessinger⁶⁸ ergab, daß Di- und Tetraaminochinone Chinonstruktur besitzen, wobei sich die Ladungsverteilung in 2,5-Diaminobenzochinonen nur wenig von der im unsubstituierten Chinon unterscheidet. Diese Ansicht wurde später von indischen Autoren⁶⁹ für die Tetraaminochinone bestätigt.

Eine andere Ansicht vertreten jedoch Dähne, Kulpe und Leupold⁷⁰⁻⁷³. Aufgrund von LCAO-MO-Rechnungen⁷⁰ und Röntgenstrukturanalysen⁷¹ kommen sie zu dem Schluß, daß Diaminochinone 24 nicht als Chinone, sondern als gekoppelte Merocyanine 24A, sogenannte "Quadrupol-Merocyanine" zu betrachten sind.

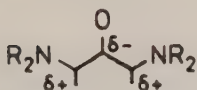


24

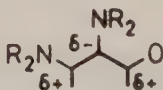


24A

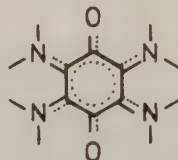
Deutlich wird das auch in den ^{13}C -NMR-Spektren⁷². Der Wert der chemischen Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindungen ähnlicher Struktur kann als Maß für die π -Elektronendichte dienen^{74a}. So wurde zum Beispiel bei Polymethinen eine lineare Abhängigkeit der ^{13}C -chemischen Verschiebung von den nach PPP berechneten π -Elektronendichten gefunden⁷⁵. Die ^{13}C -NMR-Spektren von 24 zeigen wie die von Merocyaninen eine deutliche Ladungsalternanz an. Tetraaminochinone 29 sind nach Kulpe⁷³ gekreuzt konjugierte, nicht alternierende Polymethine, in denen sich zwei Polymethinelemente 55A und 55B überlagern.



55A



55B

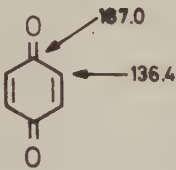
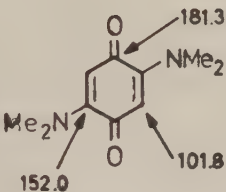
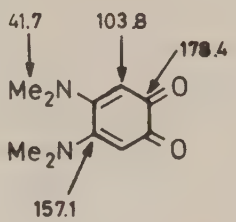
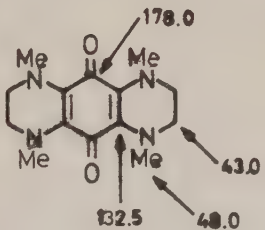
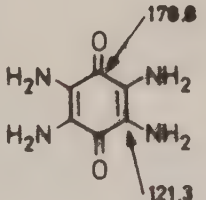


29B

Die π -Elektronenverteilung in 29 ist also ziemlich gleichmäßig. Die π -Elektronen sind über alle "Nichtwasserstoffatome polymethinischen Charakters" verteilt, wie es die Formel 29B ausdrückt.

In den ^{13}C -NMR-Spektren von 52 und des Tetraaminochinons 29a⁷⁶ finden sich die Signale der Carbonyl-C-Atome im gleichen Bereich wie bei den Diaminochinonen 24a und 26a. Die restlichen Ringkohlenstoffatome von 52 geben nur zu einem Signal Anlaß, das um etwa 10 ppm tieferem Feld liegt als das entsprechende Signal von 29a (s. Tab. 4).

Tabelle 4: ^{13}C -NMR-Daten der Chinone 24a, 26a, 29a, 52 und 53 δ [ppm]

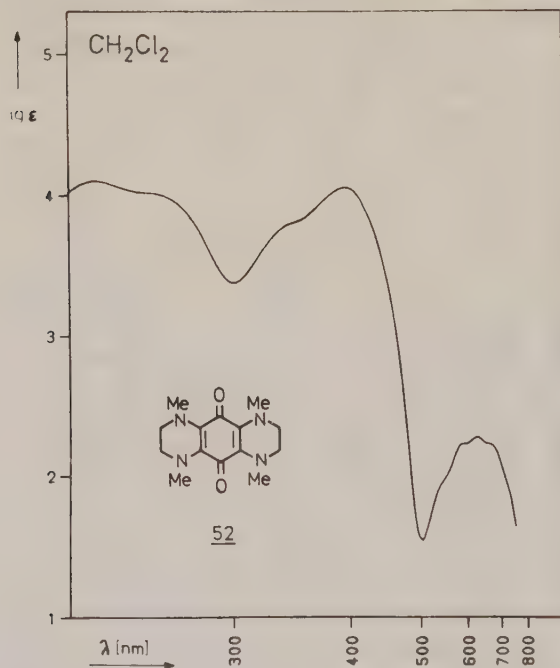
 <u>53</u>^{74b}	 <u>24a</u>⁷²	 <u>26a</u>⁷²
 <u>52</u>		 <u>29a</u>⁷⁶

Das ^1H -NMR von 52 liefert nur in d_6 -DMSO zwei scharfe Singulets der N-Alkylprotonen. In Deuteriochloroform oder Deuteroacetonitril sieht man nur je einen einzigen breiten Peak.

Das UV/VIS-Spektrum (s. Abb. 2) von 52 ähnelt sehr stark dem des Tetrakis-(dimethylamino)-chinons 29b⁶³. Ein besonderer Effekt der Ethylenbrücke ist nicht erkennbar. Das längstwellige, wenig intensive Absorptionsmaximum von Chinonen wird im allgemeinen einem $n-\pi^*$ -Übergang zugeord-

net^{77a}. Bei Tetraaminochinonen 29 zeigt diese Bande jedoch eine positive Solvatochromie und wird deshalb einem $\pi - \pi^*$ -Übergang zugeordnet^{77b, 78}.

Abbildung 2: UV/VIS-Spektrum von 52



Cyclovoltammetrische Daten für 52 sind in Kapitel 1.3.4 angegeben.

1.1.3 2,3,5,7,8,10-Hexahydro-benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1.4]dithiin-5,10-dion 57

Die Umsetzung von Chloranil mit Ethandithiol 56 analog der Methode für das Dichlornaphthochinon⁶² liefert das Tetrathiochinon 57 als purpurfarbenes, schwerlösliches Pulver. Die spektroskopischen Daten von 57 finden sich in Tabelle 5. Zum Vergleich sind auch die Daten des bekannten Tetrakis-(ethylthio)-p-benzochinons (47a)^{59,60} angegeben, die bisher noch nicht veröffentlicht wurden.

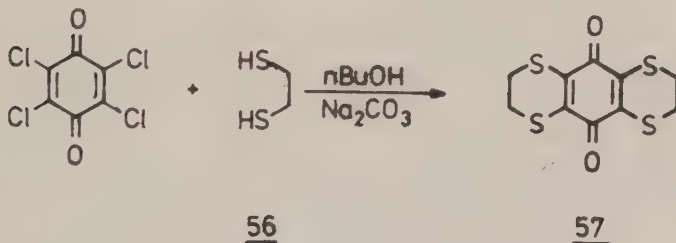


Tabelle 5: Spektroskopische Daten von 47a und 57

Verb.	¹ H-NMR (d ₆ -DMSO) δ [ppm]	IR(KBr) ν[cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm], (lgε)
<u>57</u>	3.26 s (S-CH ₂ -)	1617 s 1501 m 1250 m 1094 s	234 (4.17) 241 (4.17) 277 (3.70) 287 (3.74) 322 (3.84) 427 (4.00) 600 (2.18)

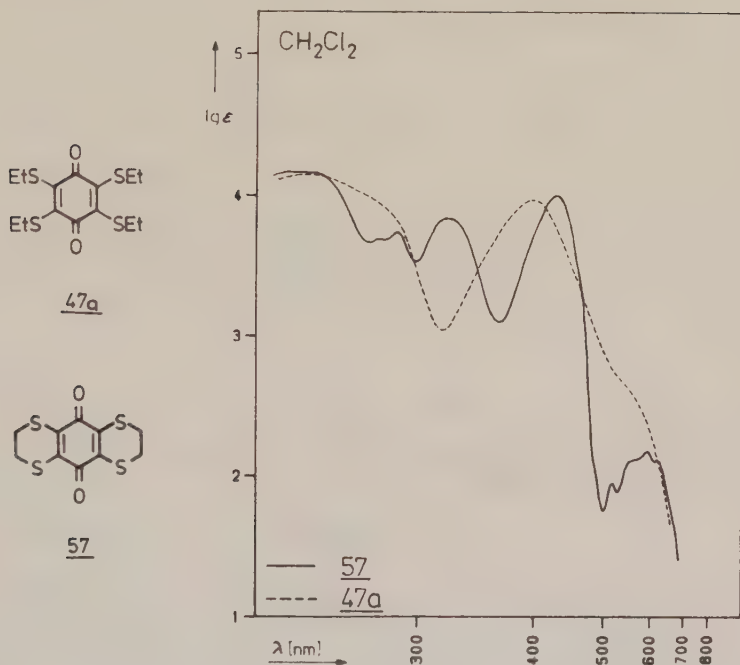
Fortsetzung Tabelle 5

Verb.	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3)$ $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$
<u>47a</u>	1.30 t J=7.3 Hz 12H (S-CH ₂ -CH ₃) 3.11 q J=7.3 Hz 8H (S-CH ₂ -CH ₃)	1651 s 1483 s 1227 s 1130 s
	UV/VIS (CH ₂ Cl ₂) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}], (\lg \epsilon)$	
	241 (4.16) 280, S (3.93) 400 (3.98) ca. 530, S (2.71)	

47a ist in organischen Lösungsmitteln besser löslich als 57 und hat mit 88 °C einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt als 57 (314-315 °C). Auch in den IR und UV/VIS-Spektren zeigen sich deutliche Unterschiede. Die Carbonylbande von 47a ist scharf und liegt bei 1651 cm⁻¹, während 57 eine asymmetrisch verbreiterte Carbonylbande aufweist, deren Maximum bei 1617 cm⁻¹ liegt.

Im UV/VIS-Spektrum (s. Abb. 3) von 47a sieht man nur zwei Banden. Allerdings ist unter der Bande bei 400 nm eine weitere breite und wenig intensive Bande verborgen, deren Ausläufer sich bis über 600 nm hinausziehen. Im Spektrum von 57 sieht man diese Bande deutlich abgesetzt mit einem Maximum bei 600 nm. Extinktionswert und Bandenform sind die gleichen, wie sie für die langwelligen n→π*-Übergänge bei Chinonen beobachtet werden^{77a}.

Abbildung 3: UV/VIS-Spektren von 47a und 57

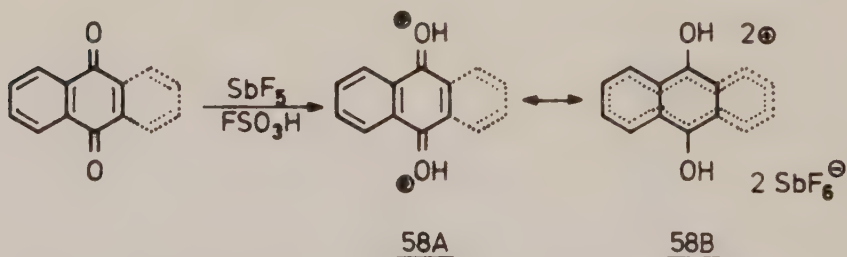


Die Verschiebung der Carbonylbande im IR-Spektrum zu kürzeren Wellenzahlen und die bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums von 57 im Vergleich zu 47a kann man eventuell durch eine bessere Konjugation der freien Elektronenpaare am Schwefel mit dem Chinonsystem erklären. Hier hat die Einführung der Ethylenbrücke also einen deutlicheren Effekt als bei 29.

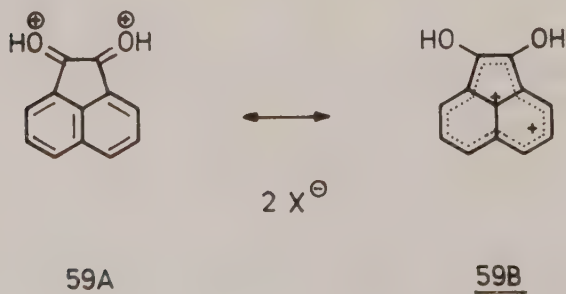
1.2 Alkylierung der tetradonorsubstituierten Chinone

1.2.1 Allgemeines

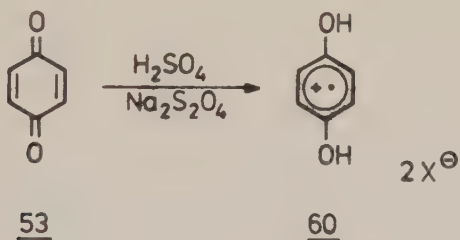
Eine doppelte O-Alkylierung von Chinonen war bisher nicht beschrieben. Winstein und Mitarbeiter⁷⁹ konnten Anthraquinon und Naphthochinon in supersaurem Medium an beiden Sauerstoffatomen protonieren. Winstein untersuchte nicht genauer, ob die entstandenen Dikationen 58, die nicht isoliert wurden, besser durch die Grenzstruktur 58A oder die antiaromatische Grenzstruktur 58B beschrieben werden.



Bei Acenaphthenchinon entsteht jedoch durch Diprotonierung ein "aromatisches" Dikation, das den ¹³C-NMR-Daten nach besser durch die Formel 59B als 59A beschrieben wird⁸⁰.



Durch Reduktion von p-Benzochinon 53 in schwefelsaurer Lösung erhielten Bolton und Carrington⁸¹ ein Radikalkation, dem sie aufgrund des ESR-Spektrums die Struktur eines doppelt protonierten Semichinons 60 zuschrieben. Ob zunächst ein Dikation oder ein Semichinonanion entsteht, wurde nicht geklärt.



1.2.2 N-alkylierte Tetraaminochinone

Die Alkylierung von Tetrapiperidinochinon 29c mit Trialkyloxoniumsalzen 61 gelang nicht. Man findet nur Oxidationsprodukte (vgl. 1.3). Dies liegt wohl an der sterischen Hinderung in 29c. Die sperrigen Piperidinreste verhindern eine Annäherung des Alkylierungsmittels an die Carbonylgruppe, und auch die Stickstoffatome in 29c sind abgeschirmt.

In 52 sind die sterischen Verhältnisse günstiger. Es läßt sich glatt und in guten Ausbeuten mit Trialkyloxoniumsalzen 61 zu den Dikationsalzen 62 alkylieren und auch mit Tetrafluoroborsäure diprotonieren. Den spektroskopischen Daten (s. Tab. 6), vor allem den ¹³C-NMR-Werten nach, muß die Alkylierung und Protonierung allerdings am Stickstoff stattgefunden haben.

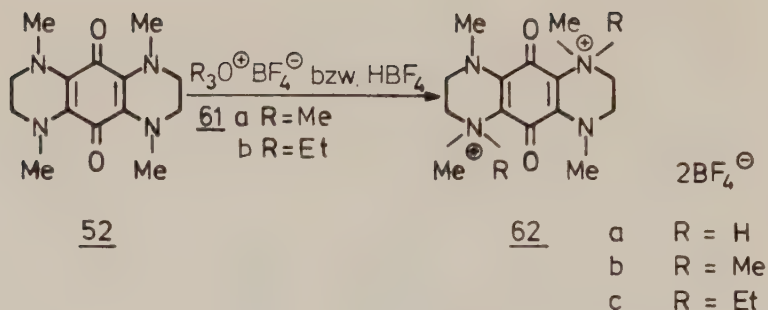
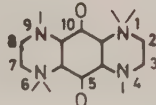


Tabelle 6: Spektroskopische Daten von 62

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm], (lg ϵ)
<u>62a</u>	3.51 s 12H (N- CH_3) 3.94 s 8H (N- CH_2) (D_2O)	1640 w 1561 s 1085 s	475 (2.65)
<u>62b</u>	3.62 s 6H (N- CH_3) 3.71 s ca. 12H (N^+-CH_3) 3.98 s ca. 8H (N- CH_2 -) (CF_3COOH)	1646 w 1561 s 1339 m 1052 s	227 (4.27) 240, S (4.17) 354 (4.36) 467 (2.77)
<u>62c</u>	1.23 t J=7Hz 6H (N- CH_2 - CH_3) 3.45 s 12H } (N- CH_2 - CH_2 -) 3.84 mc 10H } (N- CH_2 - CH_3) 4.20 mc 2H (N- CH_2 - CH_3) (CD_3CN)	1645 w 1560 s 1343 m 1084 s	225 (4.21) 235, S (4.14) 352 (4.33) 470 (2.71)

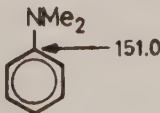
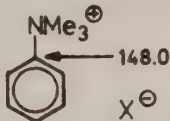
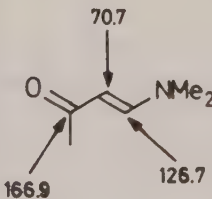
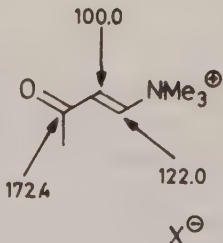
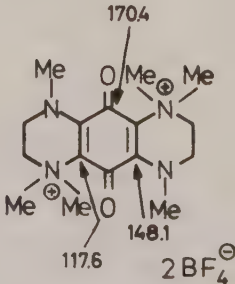
Fortsetzung Tabelle 6

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ $\delta [\text{ppm}]$	
<u>62b</u>	45.22 m(q) (N- $\underline{\text{CH}_3}$) 49.22 m (C-3, C-8) ^a 56.52 m(q) ($^+\text{N}-\underline{\text{CH}_3}$) 63.94 m (C-2, C-7) ^a 117.58 s (C-5a, C-10a) 148.12 s (C-4a, C-9a) 170.41 s (C-1, C-5) (CF ₃ COOD)	
<u>62c</u>	9.15 q ($^+\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_3}$) 45.28 q (N- $\underline{\text{CH}_3}$) 49.04 m(t) (C-3, C-8) ^a 54.04 m(q) } ($^+\text{N}-\underline{\text{CH}_3}$) 54.31 m(q) } 58.49 m(t) } ($^+\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_3}$) 58.82 m(t) } 63.67 m(t) } (C-2, C-7) ^a 64.18 m(t) } 114.80 s } (C-5a, C-10a) 115.31 s } 149.23 s } (C-4a, C-9a) 149.90 s } 170.35 s (C-1, C-5) (CD ₃ CN)	 ^a Zuordnung nicht gesichert

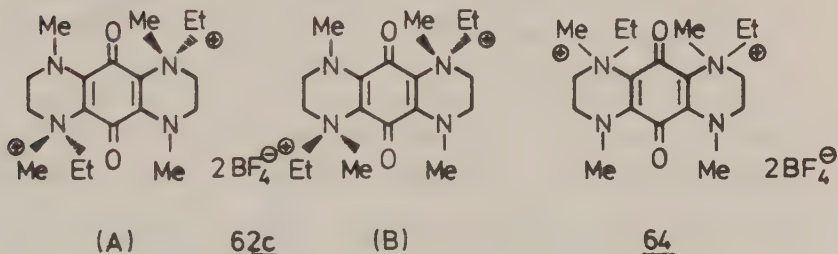
Die Ringkohlenstoffatome von 62b geben zu drei $^{13}\text{C-NMR}$ -Signalen Anlaß. Bei einer O-alkylierten Verbindung wären nur zwei Signale zu erwarten. Das Signal für C-4a und C-9a im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 62b liegt um 16 ppm bei tieferem Feld,

das Signal von C-5a und C-10a um 15 ppm bei höherem Feld als die Signale der Ringkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum von 52. C-4a und C-9a geben also zu einem Signal Anlaß, das einen ähnlichen Wert der chemischen Verschiebung wie das entsprechende Signal des Diaminochinons 24a (s. Tab. 4) besitzt. Bei Dimethylanilin oder dem Merocyanin 63 hat Alkylierung am Stickstoff nur einen geringen Effekt auf die ^{13}C -chemische Verschiebung der direkt benachbarten Kohlenstoffatome (s. Tab. 7). Die erwähnte Hochfeldverschiebung für das Signal von C-5a und C-10a ist also nicht auf den Einfluß des Ammoniumsubstituenten, sondern auf den Enamineffekt der Aminogruppen an C-4a und C-9a zurückzuführen. 62b weist also spektroskopische Daten auf, wie sie für ein Diaminochinon mit zwei Akzeptorsubstituenten (NR_3^+) zu erwarten sind.

Tabelle 7: Vergleich einiger ^{13}C -NMR-Daten $^{74\text{c}, 82}$ $\delta[\text{ppm}]$

		
 <u>63</u>	 X^-	 2BF_4^- <u>62b</u>

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 62c sind alle Signale bis auf die des Carbonylkohlenstoffatoms und des endständigen C-Atoms der Ethylgruppen verdoppelt. Es liegen vermutlich zwei Stereoisomere A und B vor. Die Struktur 64 kommt nicht in Frage, da man bei 64 zwei Signale für die Carbonylkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum und zwei Carbonylbanden im IR-Spektrum erwarten sollte.



Auch die ^1H -NMR-Spektren stehen in Einklang mit der N-Alkylierung (vgl. aber 1.5.4). Nur bei 62c findet man ein Multiplett bei 4.2 ppm, also in einem Bereich, in dem auch die Signale von O-Alkylprotonen zu erwarten wären. Die relative Intensität dieses Multipletts entspricht jedoch nur zwei Protonen. Durch Doppelresonanz erreicht man eine Vereinfachung des Spektrums. Das Triplet der Methylprotonen wird zum Singulett, wenn man bei etwa 4 ppm einstrahlt und durch Einstrahlen der Frequenz der Methylprotonen wird das Multiplett bei 4.2 ppm vereinfacht. Die Methylenprotonen der Ethylgruppen sind also diastereotop^{83a}. Der Schwerpunkt der Signalgruppe für diese Protonen liegt bei etwa 4 ppm. Die Signale der restlichen zwei Methylenprotonen sind unter dem Multiplett der Protonen der Ethylenbrücke verborgen.

Die Carbonylbanden in den IR-Spektren von 62 liegen mit 1645 cm^{-1} im Vergleich zu der von 52 bei relativ großen Wellenzahlen und sind auffallend wenig intensiv. An den in-

tensiven Banden, beispielsweise der Bande von 1560 cm^{-1} , die der C=C-Valenzschwingung zugeordnet werden kann⁶³ und der Bande bei etwa 1350 cm^{-1} , ändert sich durch die Alkylierung fast nichts.

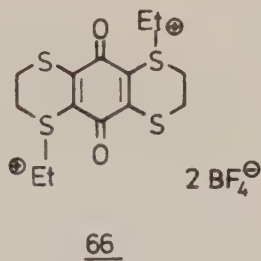
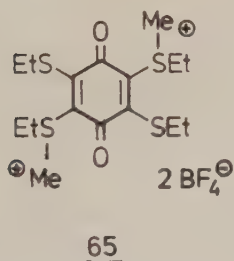
Die UV/VIS-Spektren von 62 ähneln in Lage und Extinktion der Banden sehr stark den Spektren der Diaminochinone 24. Nur die längstwellige Bande ist, wie auch bei Diaziridinochinonen, etwas hypsochrom verschoben. Die Lage dieser Bande konnte auch von Wallenfels und Draber⁶³ nicht eindeutig mit der Donorstärke und den sterischen Ansprüchen der Aminogruppen korreliert werden. 62a ist leicht wieder zu deprotonieren. Das UV/VIS-Spektrum von 62a in Acetonitril weist deshalb auch Banden des Edukts auf.

Im Cyclovoltammogramm von 62b sieht man zwei Wellen. In Acetonitril liegen sie bei -0.44 und -0.82 V und sind nur bei schneller Spannungsänderung reversibel. Bei langsamer Spannungsänderung fällt an der Elektrode ein schwerlösliches Produkt aus, das nicht weiter untersucht wurde. In DMF sind diese beiden Wellen reversibel und bei -0.40 bzw. -0.82 V zu finden.

1.2.3 S-alkylierte Tetrathiochinone

47a und 57 lassen sich mit Trialkyloxoniumsalzen 61 ebenfalls alkylieren. Auch hier findet trotz günstiger sterischer Verhältnisse keine O-Alkylierung statt. Die orangefarbenen Produkte 65 und 66 sind weniger stabil als 62. Sie zersetzen sich nach wenigen Tagen zu undefinierten Produkten. Nur unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß sind sie längere Zeit haltbar. Bei 47a lieferte die Umsetzung mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat 61b nur ein übelriechendes rotes Öl, das sich nicht kristallisieren ließ. 57 wiederum

ließ sich mit der Methylverbindung 61a zu keinem einheitlichen Produkt umsetzen.



Beim Vergleich der spektroskopischen Daten von 65 und 66 (s. Tabelle 8) mit denen der Ausgangsverbindungen fällt besonders auf, daß die IR-Spektren von 65 und 66 bis auf einige wenig intensive Banden und natürlich die breite Tetrafluoroboratbande mit denen der Ausgangsverbindungen 47a und 57 so gut wie identisch sind. Die Carbonylbande ist bei 65 und 66 im Gegensatz zu 62 durch die Alkylierung nicht verschoben und hat auch die gleiche Intensität wie beim Edukt.

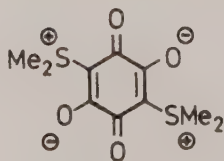
Tabelle 8: Spektroskopische Daten von 65 und 66

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH) $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$
<u>65</u>	1.47 t $J=7\text{Hz}$ (S-CH ₂ -CH ₃) 1.59 t $J=7\text{Hz}$ ^{12H} (S-CH ₂ -CH ₃) 3.36 s 6H (S-CH ₃) 3.68 q (S-CH ₂ -CH ₃) 3.94 q ^{8H} (S-CH ₂ -CH ₃)	1653 s 1483 s 1227 m 1084 s

Fortsetzung Tabelle 8

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	
<u>66</u>	1.63 t $J=7\text{Hz}$ 6H ($\text{S-CH}_2\text{-CH}_3$) 3.67 mc 12H ($\text{S-CH}_2\text{-CH}_3$)	1619 m	1516 m
		1252 m	1084 s
Verb.	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm], (lg ϵ)	Verb.	UV/VIS (H_2SO_4) λ_{max} [nm], (lg ϵ)
<u>65</u>	225, s (4.02) 239 (4.07) 281 (3.94) 416 (4.00)	<u>66</u>	263 (4.05) 387 (4.11) 490 (3.07)

Die UV/VIS-Spektren von 65 und 66 unterscheiden sich jedoch deutlich von denen von 47a und 57. Die typische, wenig intensive Chinonbande ist verschwunden. Bei kürzeren Wellenlängen finden sich jetzt einige intensivere Banden. Insgesamt ähneln die Spektren stark denen der Verbindung 67^{84,85}.



67

1.3 Stabile Chinondikationen

1.3.1 Allgemeines

Die Reduktion von Chinonen zu Radikalanionen, den sogenannten Semichinonen, und zu Dianionen (Hydrochinondianionen) ist, wie schon in der Einleitung erwähnt, lange bekannt und die entsprechenden Verbindungen sind gut untersucht⁴⁹.

Wie man an den nach MNDO berechneten* HOMO-Energien von 24b und 29a sieht (vgl. Tab. 9), macht die Einführung von Aminogruppen Chinone elektronenreicher und erleichtert damit auch eine Oxidation zu Radikalkationen oder sogar Dikationen.

Die Differenzen zwischen den Bildungsenergien von Neutralverbindung und Dikation liegen nach diesen MNDO-Rechnungen* beim Tetraaminochinon 29a und beim Hexaaminobenzol 68 in der gleichen Größenordnung. Die Reaktion von der Neutralverbindung zum Dikation sollte demnach bei 29a etwas schwerer als bei 68, aber immer noch viel leichter als beim Diaminochinon 24b ablaufen. Vor allem zeigt die Rechnung, daß der Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand des Chinondikations 31 sehr gering ist und daß solche Chinondikationen daher eventuell auch einen Triplettgrundzustand haben könnten.

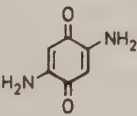
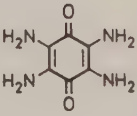
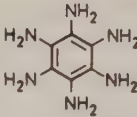
Benzochinondikationen sind bisher nicht beschrieben worden. In der Literatur finden sich nur Hinweise auf Radikalkationen von Benzochinonen. Ein Bericht von Symons und Chandra^{86a} über den ESR-spektroskopischen Nachweis des p-Benzochinonradikalkations wurde später widerrufen^{86b}. Wan und Mitarbeiter⁸⁷ erhielten durch Belichtung einer Lösung von Benzochinon 53 in Trifluoressigsäure eine nach Belichtung noch für eine Stunde persistente Spezies.

* Für die Ausführung dieser Berechnungen danke ich Herrn Dr. H.-U. Wagner sehr herzlich.

Aufgrund des ESR-Spektrums dieses Radikals nahmen sie an, daß das Benzochinonradikalkation vorlag. In einer späteren Veröffentlichung⁸⁸ werden auch Methyl- und Mercaptosubstituierte Chinonradikalkationen erwähnt.

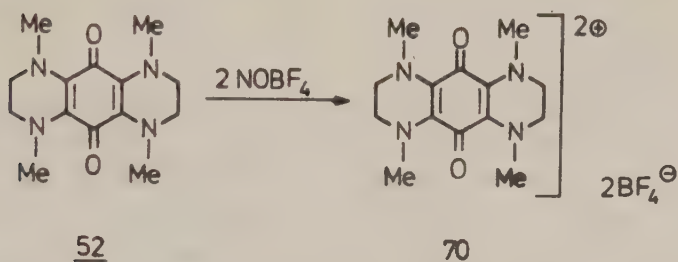
Nach Abschluß der in 1.3.2 beschriebenen eigenen Versuche erschien eine Veröffentlichung von Bock und Mitarbeitern^{89a} über den Nachweis "eines stabilen Radikalkations des Tetraakis-dimethylaminobenzochinons" 69. Sie oxidierten 29b elektrochemisch in Dimethylformamid-Lösung und wiesen 69 ESR-spektroskopisch nach (s. 1.3.3.4).

Tabelle 9: Nach MNDO berechnete Orbitalenergien E [eV] und Bildungsenergien H_f [kcal mol⁻¹]⁴¹

	 <u>24b</u>	 <u>29a</u>	 <u>68</u>
E_{HOMO}	-9.09	-7.83	-6.79
E_{NHOMO}	-9.23	-8.08	
H_f (S-N)	-30.8	-6.1	90.2
H_f (S-D, CI)	451.3	410.4	494.5
H_f (T-D)	450.8	410.2	483.5
ΔH_f (T-D/S-N)	481.6	416.3	393.3
ΔH_f (T-D/S-D)	-0.5	-0.2	-11.0
S = Singulett T = Triplett N = Neutralverbindung D = Dikation			

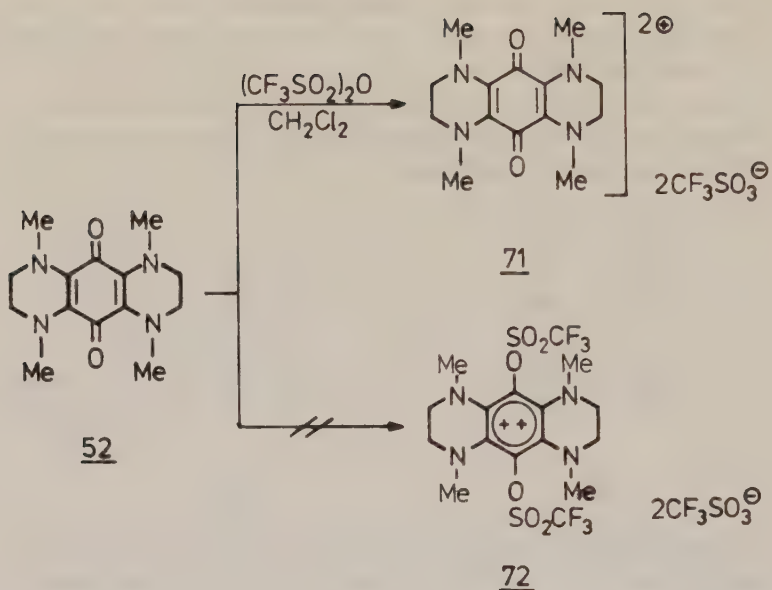
1.3.2 Synthese der Tetraaminochinondikationen 70, 71 und 73

Bei der Behandlung von 52 mit Nitrosyl- oder Silber-tetrafluoroborat entsteht das Dikationsalz 70 in Form kleiner bronzeglänzender Kriställchen.

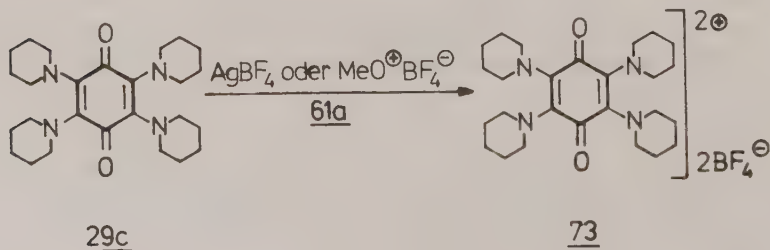


Lösungen von 70 sind tiefviolett (spektroskopische Daten s. Tab.10) und nicht lange haltbar. Schon nach einer halben Stunde in Acetonitril bemerkt man eine graubraune Färbung. Nach Stehen über Nacht ist die violette Farbe völlig verschwunden und eine orangebraune Lösung entstanden. In Trifluoressigsäure scheint sich 70 nicht so schnell zu zersetzen und als Festkörper ist es sogar monatelang unzersetzt haltbar und gegen Luft stabil.

Bei der Umsetzung von 52 mit Trifluormethylsulfonsäureanhydrid entsteht wieder das Oxidationsprodukt (71) und nicht das Acylierungsprodukt 72. 71 ist etwas stabiler als 70 und hält sich so lange in Lösung, daß auch quantitative UV/VIS-Spektren in Acetonitril aufgenommen werden konnten. Auch mit Dichlordicyanichinon (DDQ) und Jod scheint 52 zu reagieren. Es konnten jedoch keine einheitlichen Produkte isoliert werden.



Sogar das Tetrapiperidinochinon **29c** lässt sich oxidieren, obwohl die Piperidinogruppen sicher nicht optimal mit dem Chinonring konjugiert sind. Sowohl mit den Oxidationsmitteln Silber- oder Nitrosyltetrafluoroborat, als auch mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat **61a** entsteht ein festes Reaktionsprodukt, das jedoch nie völlig analysenrein erhalten werden konnte. Die Analysenwerte und spektroskopischen Daten (s. Tab. 10) passen am besten auf das Dikationsalz **73**.



1.3.3 Vergleich der spektroskopischen Daten der Chinondikationen 70, 71 und 73

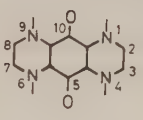
1.3.3.1 IR-Spektren

In den IR-Spektren von 70, 71 und 73 finden sich, wie bei den N-alkylierten Chinonen 62, intensitätsschwache breite Carbonylbanden und sehr intensive breite Banden um 1550 cm^{-1} .

Tabelle 10: Spektroskopische Daten von 70, 71 und 73

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH) $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$, (lgE)
<u>70</u>	3.96 s 12H (N-CH_3) 4.15 s 8H (N-CH_2 -)	1634 m 1545 s 1346 s 1085 s	267 (4.05) 331 (3.80) 393 (3.47) 508 (4.18) 588 (4.48) (CF_3COOH)
<u>71</u>	3.98 s ca. 12H (N-CH_3) 4.20 s ca. 8H (N-CH_2 -)	1628 m 1588 s 1345 s 1262 s 1166 s 1030 s	270 (4.09) 347 (3.93) 514 (4.13) 588 (4.39) (CH_3CN)
<u>73</u>	1.98 s 24H ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) 4.16 s ca. 16H (N-CH_2 -)	1617 s 1539 s 1278 s 1084 s	262 (4.08) 340, s (3.53) 543 (4.32) (CH_2Cl_2)

Fortsetzung Tabelle 10

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOD) $\delta[\text{ppm}]$	
<u>70</u>	46.52 m(q) (N-CH_3) 53.40 m(t) (C-2,3,7,8) 148.93 s (C-4a,5a,9a,10a) 163.29 s (C-1,5)	

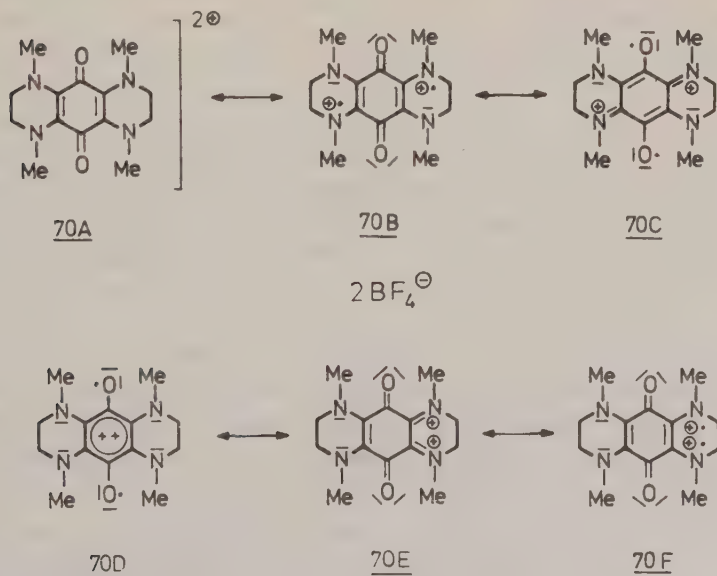
1.3.3.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Wie es die Einführung zweier positiver Ladungen erwarten läßt, sind die Signale der N-Alkylprotonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 70 und 71 gegenüber den entsprechenden Signalen der Ausgangsverbindung 52 um mehr als 1 ppm zu tieferem Feld verschoben. Sie liegen sogar bei etwas tieferem Feld als die entsprechenden Signale der Dikationen 62. Auffallend ist, daß die Peaks der N-Methyl- und der N-Methylenprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 70 und 71 deutlicher voneinander getrennt sind als im Spektrum von 52. Die Signale der N-Methylenprotonen von 73 haben fast die gleiche chemische Verschiebung wie die N-Methylenprotonen-Signale von 70 und 71.

Man erhält allerdings nur in Trifluoressigsäure als Lösungsmittel brauchbare Spektren. In Deuteroacetonitril liefert 70 keine $^1\text{H-NMR}$ -Signale. Nur der Tetramethylsilan-Peak und etwas verbreiterte Lösungsmittelsignale sind zu erkennen. Wenn man diese Lösung einige Tage stehen läßt, erscheinen einige zusätzliche stark verbreiterte Signale. Das läßt auf das Vorhandensein einer radikalischen Spezies^{83b} schließen.

1.3.3.3 ^{13}C -NMR-Spektrum von 70

Die Signale der Ringkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum von 70 haben im Vergleich zu denen der Neutralverbindung 52 deutliche Veränderungen erfahren. Die Signale von C-4a, C-5a, C-9a und C-10a im Spektrum von 70 liegen, wie es die Einführung zweier positiver Ladungen erwarten läßt, um 16.5 ppm bei tieferem Feld als die entsprechenden Signale von 52. Die Signale für die Carbonylkohlenstoffatome machen jedoch einen Hochfeldshift von 14.7 ppm mit. Im Dikation 70 ist also die π -Elektronendichteverteilung deutlich anders als bei der Neutralverbindung 52. Sie gleicht vermutlich eher einer Elektronenverteilung in Cyaninsalzen, wie sie bei den Benzoldikationen (1.5.4) diskutiert werden wird. Da wahrscheinlich keine der mesomeren Grenzformeln 70B - 70F die Elektronenverteilung völlig richtig wiedergibt, wurde der Schreibweise 70A der Vorzug gegeben.



1.3.3.4 ESR-Spektrum von 70

Um zu prüfen, ob 70 als Triplettpezies vorliegt, wurden von 70 ESR-Spektren* aufgenommen. Man erhält von 70 sowohl in Lösung, als auch in Festsubstanz ESR-Signale. Die Spinkonzentration ist mit $5.5 \cdot 10^{-5}$ Radikalen pro Molekül (bei 20 °C im Festkörper) jedoch sehr gering.

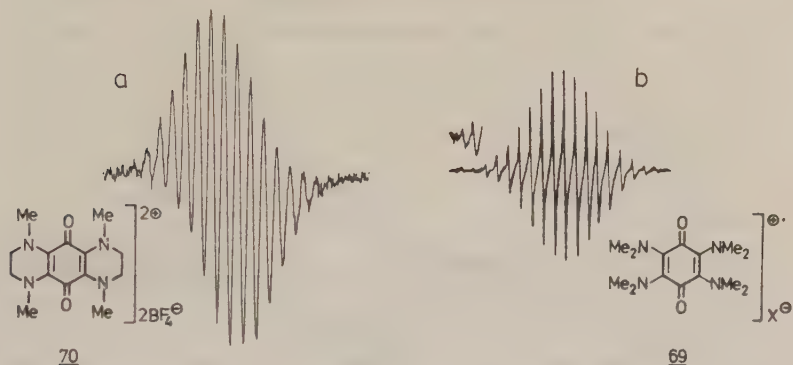
Bei Raumtemperatur und in Lösung erhält man ein Singulett-spektrum. Der Festkörper liefert bei -160 °C zusätzlich zum Singulett- noch ein schwaches Triplett-signal, dessen Intensität bei Temperaturerhöhung rasch auf Null zurückgeht. Nur ein kleiner Teil der Verbindung 70 liegt also radikalisch vor. Ein noch kleinerer Teil gibt bei tiefer Temperatur zu Triplettsignalen Anlaß. Bei 70 scheint also der Triplettzustand nicht Grundzustand zu sein.

Für die Singulettpezies findet man in Lösung ein Multiplett mit mehr als 17 Einzellinien bei $g = 2.0029$ und einer Aufspaltung von $a = 3.88$ G (s. Abb. 4a). Das ESR-Spektrum des Radikalkations 69 von Bock^{89a} (s. Abb. 4b) gleicht dem Singulett-spektrum von 70 stark. Es weist ein Multiplett mit 19 Linien und einer Aufspaltung von $a = 3.32$ G bei $g = 2.0032$ auf. Das Auftreten von 19 Linien erklären die Autoren damit, daß die Kopplungskonstanten a_H und a_N zufällig gleich groß sind. Durch Computersimulation erhalten sie das gleiche ESR-Spektrum. Die Ähnlichkeit dieser Spektren legt den Schluß nahe, daß die oben erwähnte Radikalspezies in 70 das Radikalkation von 52 ist.

52 wurde von Bock^{89b} mit seiner Methode der "intra-muros" Elektrolyse vermessen. Er erhielt im wesentlichen das gleiche ESR-Spektrum für das Radikalkation wie es in Abbildung 2a zu sehen ist. Auch das Radikalanion von 52 lieferte ein ESR-Spektrum, das dem des Radikalanions von 29b^{89a} sehr ähnlich ist.

* Für die ESR-Spektren danke ich Herrn Dr. H. G. Fitzky, Bayer AG, sehr herzlich.

Abbildung 4: ESR-Spektren von 70 (a) und 69 (b)^{89a}

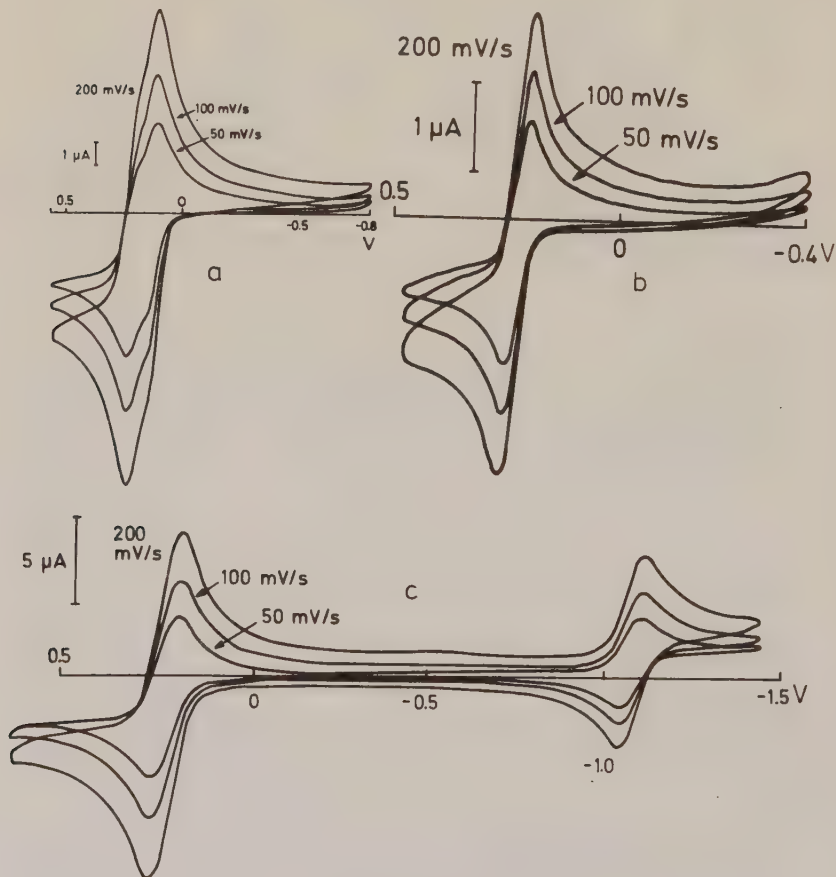


Bei der chemischen Oxidation von 52 fand sich jedoch kein Hinweis auf das Entstehen eines Radikalkations. Weiteren Aufschluß über das Redoxverhalten von 52 sollte die Cyclovoltammetrie geben.

1.3.3.5 Elektrochemische Untersuchungen

Tetraaziridinochinon 29d wurde schon von Wagner und Berg⁹⁰ polarographisch untersucht. Sie fanden eine Aufspaltung des Ethyleniminrings nach vorheriger Protonierung. 52 gibt im Cyclovoltammogramm in Acetonitril ($0.1 \text{ NET}_4^+ \text{BF}_4^-$, Arbeitselektrode Platin [s. Abb. 5], eine breite strukturierte Welle, mit der gleichen Form, die Polcyn und Shain⁹¹ für zwei aufeinanderfolgende reversible Redoxschritte mit einem Potentialunterschied von etwa 90 mV angeben. Die beiden Einzelschritte liegen bei etwa +0.18 und +0.26 V (gegen Ag/Ag^+ gemessen, d. h., bei ca. 0.14 und 0.22 V gegen SCE [vgl. Tab. 11]). Der erste Schritt (bei +0.18 V) dürfte der Übergang zum Radikalkation, der zweite Schritt der zum Dikation 70 sein. Das Cyclovoltammogramm von 70 ist mit dem von 52 so gut wie identisch.

Abbildung 5: Cyclovoltammogramme von 52/70 in Acetonitril (a) und Dimethylformamid (c) und von 29c in Dimethylformamid (b)



In Dimethylformamid rücken die Potentiale der beiden Redoxschritte von 52 noch weiter zusammen. Man sieht nur noch eine reversible Welle bei +0.29 V mit einer Aufspaltung der Spitzenpotentiale von $\Delta E = 60 \text{ mV}$. Für einen ΔE -Wert von 62 mV berechneten Myers und Shain⁹² einen Potentialunterschied von 41.1 mV. Für sich allein wäre die Welle bei

+0.29 V nicht von einem reversiblen Einelektronenübergang zu unterscheiden. Im Voltammogramm von 70 in Dimethylformamid sieht man aber auch noch den quasireversiblen Einelektronenübergang zum Radikalanion von 52 bei -1.04 V. Die Fläche dieses Peaks ist nur halb so groß wie die der Welle bei +0.29 V. Auch das Verhältnis der Spitzenströme deutet darauf hin, daß bei +0.29 V doppelt so viele Elektronen übertragen werden wie bei -1.04 V.

Beim Tetrapiperidinochinon 29c sieht man sowohl in Acetonitril, als auch in Dimethylformamid für die Oxidation nur einen reversiblen Peak, der mit einem ΔE von ca. 33 mV deutlich als Zweielektronenübergang zu erkennen ist. Nach Myers und Shain⁹² entspricht dieser ΔE -Wert einem Potentialunterschied von -64.3 mV. Das heißt, der zweite Oxidationsschritt läuft sogar noch leichter ab als der erste. Im Idealfall ($E_1 - E_2 < -180$ mV) sinkt ΔE bis auf 28.3 mV.

Bock^{89a} findet für 29b in Dimethylformamid nur eine Welle bei +0.25 V (gegen SCE) mit einem ΔE von 70 mV. Die Reduktion zum Radikalanion findet bei -0.67 V statt. Auch hier verhalten sich die Flächen der beiden Peaks - wenn man die Maßstabsangabe in der y-Achse genau betrachtet - etwa wie 2:1. Der Übergang bei 0.25 V entsteht wohl auch hier durch Überlagerung zweier Einelektronenübergänge mit einer Potentialdifferenz von ca. -31 mV⁹¹.

Zur Abschätzung der thermodynamischen Stabilität einer Radikalzwischenstufe in einem mehrstufigen Redoxsystem dient die Semichinonbildungskonstante K ⁴⁹, die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion:

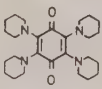
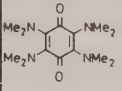
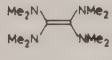


Für K gelten folgende Beziehungen:

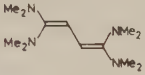
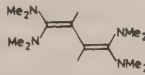
$$K = \frac{[\text{SEM}]^2}{[\text{RED}] [\text{OX}]} = 10^{\frac{E_1 - E_2}{0.059}}$$

Mit [RED], [OX] und [SEM] sind die Konzentrationen der reduzierten, oxidierten beziehungsweise der Radikalform der untersuchten Substanzen gemeint. E_2 und E_1 sind die Redox-potentiale der Oxidation von RED zu SEM, beziehungsweise von SEM zu OX. In Tabelle 11 sind einige aus den Potential-differenzen berechnete K-Werte aufgeführt.

Tabelle 11: Elektrochemische Daten einiger elektronenreicher Verbindungen

Verb.	E_2/E_1 [V]	Lösungsm.	ΔE [mV]	$E_1 - E_2$ [mV]	K
 52	+0.18/+0.26 +0.29	CH ₃ CN DMF	60	80 41	2.3 · 10 ¹ 5.0
 29c	+0.26	CH ₃ CN	33	-64	8.1 · 10 ⁻²
 29b	+0.25 ^{89a}	DMF	70 ^{89a}	52	7.6
 74	-0.75/-0.63 ⁹⁴	CH ₃ CN		140 ⁹⁴	2.3 · 10 ²⁹⁴

Fortsetzung Tabelle 11

Verb.	E_2/E_1 [V]	Lösungsm.	E_1-E_2 [mV]	K
 <u>75</u>	-0.62^{95}	CH_3CN	-80^{95}	$4 \cdot 10^{-2^{95}}$
 <u>76</u>	-0.90^{95}	CH_3CN	$<-240^{95}$	$<10^{-4^{95}}$

Ähnliche Verhältnisse liegen beim Tetrakisdimethylaminoethylen 74 vor (vgl. Tab. 11). Das dazugehörige Dikation wurde von Wiberg und Bachler⁹³ isoliert. Das Radikalkation von 74 wurde nur in Lösung durch Elektrolyse bei -0.7 V oder Komproportionierung von Neutralverbindung und Dikation über ESR- und UV/VIS-Spektren nachgewiesen⁹⁴. Die Form des breiten Peaks im Cyclovoltammogramm⁹⁴ von 74 ist der von 52 in Acetonitril sehr ähnlich.

Die von Fritsch, Weingarten und Wilson⁹⁵ untersuchten Verbindungen 75 und 76 weisen beide nur einen einzigen Oxidationspeak auf. Die Übertragung von zwei Elektronen bei diesem Potential wurde durch "cyclic-controlled-potential coulometry" nachgewiesen. Eine Lösung von 75 wird bei coulometrischer Halboxidation rot und zeigt ein ESR-Signal, das auf etwa 10% Radikalanteil schließen läßt. 76 bleibt bei gleicher Behandlung farblos und gibt kein ESR-Signal. Die Konzentration am Radikalkation muß bei 76 unter der Nachweisgrenze von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} liegen. Aus diesen angenommenen Konzentrationen schließen die Autoren auf die in Tabelle 11 angegebenen Werte für E_1-E_2 und K.

Nach den vorliegenden Daten zeigen 29b und 52 fast gleiches elektrochemisches Verhalten. Das Radikalkation von 29b oder 52 sollte in Lösung nur zusammen mit der Neutralverbindung und dem Dikation vorliegen. Nimmt man an, daß die Konzentrationen an reduzierter und oxidiert Form jeweils gleich groß sind, kommt man zu der Gleichung

$$[\text{SEM}] = \sqrt{K} [\text{RED}] = \sqrt{K} [\text{OX}]$$

Falls sich das Gleichgewicht schnell einstellt und man äquivalente Mengen an oxidiert und reduzierter Form in Lösung miteinander reagieren läßt, errechnen sich aus obiger Gleichung für 29b und 52 in Dimethylformamidlösung Radikationenanteile von 58 und 62% und für 52 in Acetonitril sogar ein Wert von 71%. Der entsprechende Wert für 29c in Acetonitril liegt bei 12%. Diese Werte sind die theoretischen Maximalwerte für die Radikalkationenkonzentration. Zu den gleichen Werten sollte man gelangen, wenn man die Neutralverbindungen mit einem Äquivalent Oxidationsmittel, beziehungsweise die Dikationen mit einem Äquivalent Reduktionsmittel umsetzt und diese Redoxreaktionen vollständig ablaufen. Sind Neutralverbindung und Dikation diamagnetisch, was den ESR-Spektren nach wohl für 52 und 70 zutrifft, sieht man im ESR-Spektrum der Lösung nur Signale des Radikalkations.

Eine Isolierung des Radikationsalzes wäre zum Beispiel möglich, wenn man es selektiv aus der Lösung ausfällen könnte und keine Disproportionierung des Radikations im festen Zustand stattfinden würde. Wenn man dieses Radikalkationsalz allerdings in Lösung brächte, würde sich sofort wieder durch Disproportionierung die obige Gleichgewichtskonzentration einstellen.

Bei der Elektrolyse von 29b in Dimethylformamid sollten an dem Punkt, an dem genau ein Äquivalent Elektronen abgeführt wurde, in Lösung 58% Radikalkation 69 neben 21% 29b und 21%

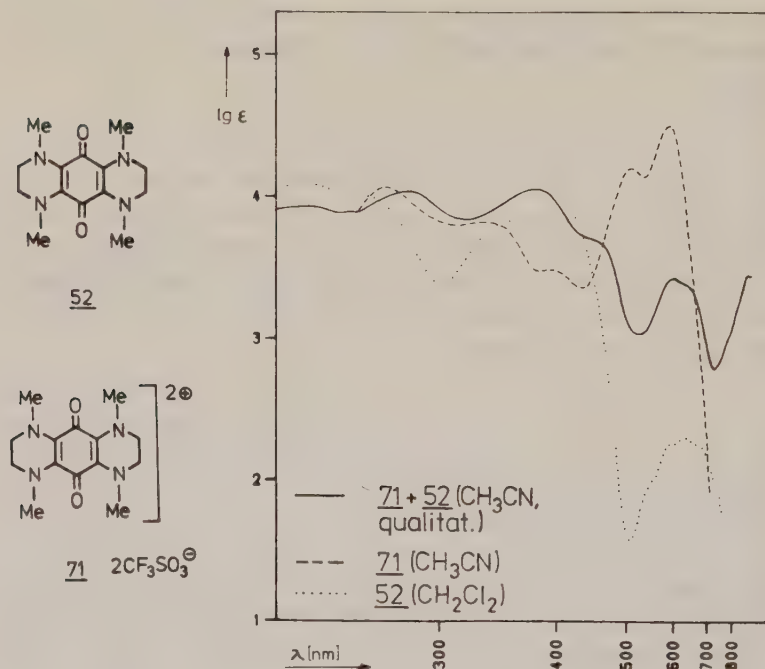
des entsprechenden Dikations vorliegen. Wenn man die Elektrolyse bei einer Spannung größer als +0.25 V vollständig ablaufen läßt, müßte man zum Dikation kommen und 69 dürfte nur noch als geringfügige Verunreinigung vorliegen. Beim isolierten Dikationsalz 70 wurde der Radikationenanteil im Festkörper mit weit unter 1% bestimmt (s. 1.3.3.4).

Die obigen Betrachtungen der Radikationenkonzentrationen sind allerdings nur bei idealem Verhalten der beteiligten Verbindungen richtig. Zum Beispiel besondere Lösungsmittelleffekte können zu anderen Ergebnissen führen. So ergeben sich auch unterschiedliche Werte für 52 in Dimethylformamid oder Acetonitril. Selbst die Wahl der Elektroden kann die Werte für K beeinflussen.

1.3.3.6 UV/VIS-Spektren

Die längstwelligen Absorptionsmaxima sind bei den Chinondikationen 70, 71 und 73 ganz anders als bei Chinonen^{77a} die intensivsten Banden in den UV/VIS-Spektren (vgl. Abb. 6). Das UV/VIS-Spektrum einer Lösung von 52 und 71 in Acetonitril, in die die Komponenten im Molverhältnis 1:1 eingebracht wurden, zeigt, daß eine Komproportionierung von Neutralverbindung und Dikation möglich ist. Zusätzlich zu den Banden von 52 und 71 treten weitere Absorptionsmaxima auf, besonders auffällig bei etwa 900 nm, die man dem Radikalkation von 52 zuordnen könnte.

Abbildung 6: UV/VIS-Spektren von 52, 71 und einer Lösung äquimolarer Mengen von 52 und 71



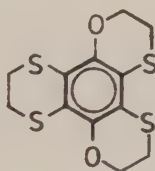
1.4 Donorsubstituierte Benzolderivate

1.4.1 Allgemeines

Die reduktive Acetylierung von Chinonen ist eine altbekannte Reaktion^{55f}. Angewendet auf tetradonorsubstituierte Benzochinone sollte man zu elektronenreichen Benzolderivaten kommen, die sich eventuell zu Benzoldikationen oxidieren lassen könnten.

Beim Tetramethoxychinon 50 war die reduktive Acetylierung schon beschrieben⁹⁶. Außer dem Dibenzoylderivat von 47a⁵⁹ sind jedoch bei Tetraamino- beziehungsweise Tetrathiochinonen keine an beiden Sauerstoffatomen substituierte Hydrochinone bekannt.

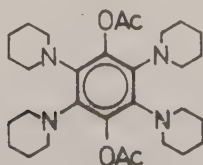
77 wurde in einer mehrstufigen Synthese aus Chloranil hergestellt⁹⁷.



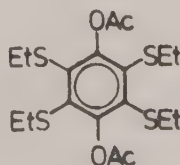
77

1.4.2 Reduktive Acetylierung der tetradonorsubstituierten Chinone

29c, 47a und 57 lassen sich problemlos mit Zink, Natriumacetat und Acetanhydrid zu den farblosen, leichtlöslichen Verbindungen 78 - 80 umsetzen. Im Gegensatz zum luftempfindlichen N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenyldiamin (10a), das zwei starke Donorsubstituenten enthält, sind 78 - 80 mit jeweils sechs Donorresten an der Luft völlig stabil. 79 färbt sich nach längerem Stehen am Licht gelb.

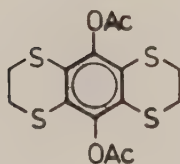


78

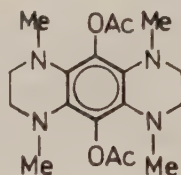


79

Allein durch reduktive Acetylierung von 52 entsteht ein Reaktionsprodukt, das das erwartete Verhalten zeigt. Kommt das Reaktionsgemisch mit Luft in Kontakt, färbt es sich sofort blaugrün. Erst unter Luftausschluß gelangt man zu 81, von dem wegen seiner Luftempfindlichkeit keine voll befriedigenden Analysenwerte erhalten werden konnten.



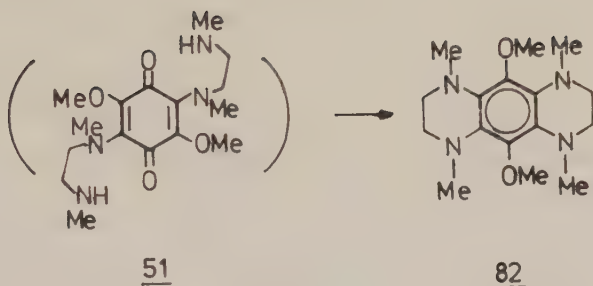
80



81

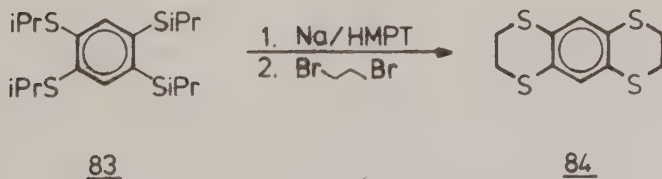
1.4.3 Synthese von 82

Wie schon in 1.1.2 erwähnt, erhält man bei der Umsetzung des Tetramethoxychinons 50 mit 44 farblose Nebenprodukte. Setzt man beide Verbindungen in Wasser als Lösungsmittel um, fällt ein farbloses luftempfindliches Reaktionsprodukt aus, das aufgrund der spektroskopischen Daten (s. Tab. 12) als die Dimethoxyverbindung 82 identifiziert wurde. Auch hier ist zunächst die Bildung von 51 anzunehmen. Dann schließen sich aber ein Angriff des Aminstickstoffs auf die Carbonylgruppe, eine Reduktion (vermutlich durch das im Überschuß vorhandene 44) und Wasserabspaltung an. Wie 79 ist auch 82 etwas lichtempfindlich.



1.4.4 Synthese von 84

Durch Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrakis-(isopropylthio)-benzol (83) mit Natrium und anschließende Alkylierung des entstandenen Anions mit Dibromethan gelangt man zu dem Benzo-bis-dithiin 84. In analoger Reaktion wurden schon von Testaferri und Mitarbeitern⁹⁸ die Isopropylreste von S-Isopropylbenzolderivaten durch andere Alkylreste ersetzt. An Verbindungen mit dem gleichen Grundgerüst wie 84 ist nur das Hydrochinon von 48 beschrieben⁶¹.



84 konnte nur in kleinen Mengen analysenrein gewonnen werden. Probleme bereitet auch die vollständige Abtrennung des Lösungsmittels. An Luft scheint 84 zu farblosen, nicht identifizierten Produkten, entweder schwerlöslichen Neben-

produkten oder einer schwerlöslichen Modifikation von 84, abzureagieren. Die analoge Reaktion mit Hexakis-(isopropylthio)-benzol führte nicht zum gewünschten Produkt.

1.4.5 Diskussion der spektroskopischen Daten von 78 - 82 und 84

Die UV/VIS-Spektren von 81 und 82 sind fast identisch. Das ist ein Hinweis auf die Richtigkeit des Strukturvorschlags für 81. Im Spektrum von 78 fehlt jedoch die Bande bei 320 nm. Ein ähnlicher Effekt tritt auch bei den Chinonen 29 auf. Bei der Tetrakis-(dimethylamino)-Verbindung 29b oder bei 52 liegt das längstwellige Absorptionsmaximum im Bereich von 600 nm. Beim Tetrapiperidinochinon 29c findet man in diesem Bereich kein Absorptionsmaximum⁶³.

Die UV/VIS-Spektren der Thioverbindungen 79, 80 und 84 sind bandenreicher. Auch hier findet sich kein Absorptionsmaximum über 340 nm. Die Verbindung 80 zeigt einen geringen bathochromen Shift des längstwelligen Absorptionsmaximums um 12 nm gegenüber der offenkettigen Verbindung 79.

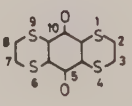
Im ¹H-NMR-Spektrum von 81 geben die N-Methyl- und die Methylenprotonen zu je einem scharfen Singulett Anlaß. Bei 82 jedoch sind die entsprechenden Signale so stark verbreitert, daß man nur noch einen breiten "Berg" mit einem Maximum bei 2.89 ppm sieht. Man kann dies durch einen höheren Radikationenanteil in 82 erklären. Eine genauere Diskussion erfolgt in Kap. 1.5.4. Beim Chinon 52 tritt dieser Effekt, wie schon erwähnt, auch auf. Das entsprechende Signal erscheint mit 2.94 ppm fast genau an der gleichen Stelle wie bei 82. Das scharfe Singulett der Methoxy-Protonen von 82 hat mit 3.77 ppm den gleichen Wert der chemischen Verschiebung wie das entsprechende Signal im Anisol-Spek-

trum^{99a} (3.78 ppm). Die Signale der Acetoxypenten in 78 - 81 liegen alle im Bereich von 2.3 ppm, das entsprechende Signal bei Essigsäurephenylester bei 2.22 ppm¹⁰⁰.

Tabelle 12: Spektroskopische Daten von 78 - 82 und 84

Verb.	¹ H-NMR δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm], (lg ε)
<u>78</u>	1.54 s 24H (CH ₂ -CH ₂ -CH ₂) 2.30 s 6H (COCH ₃) 2.90 s 16H (N-CH ₂ -) (CDCl ₃)	1767 s 1483 m 1195 s	256, S (4.02)
<u>79</u>	1.19 t J=7Hz 12H (S-CH ₂ -CH ₃) 2.35 s 6H (COCH ₃) 2.89 q J=7Hz 8H (S-CH ₂ -CH ₃) (CDCl ₃)	1762 s 1352 m 1194 s 1149 s	236 (4.30) 283 (4.11) 312, S (3.82)
<u>80</u>	2.30 s 6H (COCH ₃) 3.19 s 8H (S-CH ₂ -) (d ₆ -DMSO)	1760 s 1360 s 1196 s 1147 s	267 (4.79) 298 (4.02) 330, S (3.14)
<u>81</u>	2.28 s 6H (COCH ₃) 2.73 s } (N-CH ₂) 2.87 s } 20H (N-CH ₃) (CDCl ₃)	1772 s 1472 m 1198 s 1176 s	248 (4.50) 265, S (4.14) 320 (3.49)
<u>82</u>	2.89 s ca. 20H (N-CH ₂ , N-CH ₃) 3.77 s ca. 6H (OCH ₃) (CDCl ₃)	1459 s 1426 s 1253 s 1123 s 1103 s	248 (4.53) 320 (3.36)

Fortsetzung Tabelle 12

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ $\delta[\text{ppm}]$	UV/VIS (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$, (lg ϵ)
<u>84</u>	3.23 s 8H ($\text{S-CH}_2\text{-}$) 6.89 s 2H (Ar-H) (d_6 -DMSO)	270 (4.67) 294 (3.94) 338 (3.26)
Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta[\text{ppm}]$	
<u>78</u>	21.84 q (COCH_3) 24.69 m a 26.96 m a 51.82 m(t) (N-CH_2) ^a	142.54 s (C-1,4) 148.05 s (C-2,3,5,6) 169.22 s (COCH_3)
<u>79</u>	14.66 q ($\text{S-CH}_2\text{-CH}_3$) 20.87 q (COCH_3) 30.47 t ($\text{S-CH}_2\text{-CH}_3$) 135.85 s (C-2,3,7,8) 153.02 s (C-1,4) 168.13 s (COCH_3)	^a Signale des Piperidinrests 
<u>81</u>	20.90 q (COCH_3) 43.59 m(q) (N-CH_3) 45.89 m(t) (C-2,3,7,8) 128.70 s (C-4a,5a,9a,10a) 134.42 s (C-1,4) 168.50 s (COCH_3)	
<u>82</u>	43.40 q (N-CH_3) 46.68 m(t) (C-2,3,7,8) 58.06 q (O-CH_3) 128.85 s (C-4a,5a,9a,10a) 141.03 s (C-5,10)	

In den ^{13}C -NMR-Spektren von 78, 81 und 82 geben die Kohlenstoffatome des Benzolrings - wie erwartet - zu je zwei Signalen Anlaß. Davon sind die Signale bei tieferem Feld deutlich weniger intensiv, so daß sie C-1 und C-4 zugeordnet werden können. Schill^{57a} findet bei vergleichbaren Verbindungen ähnliche ^{13}C -NMR-Werte, deren Zuordnung durch selektive ^1H -Entkopplungsexperimente abgesichert wurde. Zwischen den ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Acetoxyverbindungen 78 und 81 besteht ein deutlicher Unterschied. Die Signale der Ringkohlenstoffatome in 81 sind gegenüber denen in 78 um fast 14 ppm zu höherem Feld verschoben. 81 ist also elektronenreicher und damit leichter oxidierbar und gegen Luft empfindlicher als 78. Auch 82 zeigt die erwähnte Hochfeldverschiebung der Signale gegenüber 78. Es liegt am Einfluß der Methoxygruppen in 82, daß die Signale für C-5 und C-10 von 82 um 6.6 ppm bei tieferem Feld erscheinen als die entsprechenden Signale von 81. Auch bei Anisol liegt das entsprechende Signal um 9 ppm bei tieferem Feld als bei Essigsäurephenylester^{74c}.

Die Carbonylbanden in den IR-Spektren von 78 - 81 liegen zwischen 1760 und 1770 cm^{-1} , also im gleichen Bereich wie die Carbonylbande von Essigsäurephenylester (1770 cm^{-1} ¹⁰¹).

Der intensivste Peak im Massenspektrum von 82 ist der Molekülionenpeak bei $m/e = 306$. Der nächstintensive Peak (61%) erscheint bei $m/e = 276$ (Abspaltung von zwei Methylgruppen). Es treten auch noch Peaks auf, die dem doppelt positiv geladenen Molekülion und dem doppelt geladenen Chinon 52 zuzuordnen sind. Alle anderen Peaks besitzen weniger als 15% der Maximalintensität.

In den Cyclovoltammogrammen von 78 - 80 sind keine reversiblen Übergänge im Bereich von -0.5 bis +1.0 V zu finden. 78 - 80 werden weder durch Luft angegriffen, noch konnten sie chemisch oxidiert werden. Die Voltammogramme von 81 und

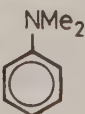
82 werden im nächsten Kapitel zusammen mit denen ihrer Oxidationsprodukte behandelt.

1.5 Stabile Benzoldikationen

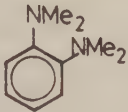
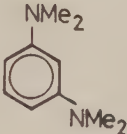
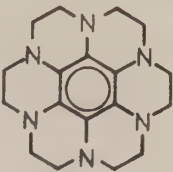
1.5.1 Allgemeines

Die bis jetzt bekannten Benzoldikationen wurden in der Einleitung erwähnt. Da nur wenige cyclovoltammetrische Daten von Aromatendikationen veröffentlicht sind (Anthracendikation 7¹⁰²), sind in Tabelle 13 die Potentiale der Oxidation einiger Benzolderivate zu den Radikalkationen aufgeführt. Sie sollen Anhaltspunkte dafür liefern, wie leicht Dikationen gebildet werden können. Man sieht, daß die Potentiale durch die Einführung von Alkylthio- oder Alkoxygruppen nur wenig gesenkt werden, während aminosubstituierte Benzolderivate deutlich leichter oxidiert werden können. Bei den Benzolderivaten mit zwei Aminosubstituenten sind die p-Verbindungen 16 besonders leicht zu oxidieren.

Tabelle 13: Oxidationspotentiale [V] einiger Benzolderivate^{15,29}

				
2.08	1.76	1.56	1.19	0.71

Fortsetzung Tabelle 13

			
0.28	0.32	<u>16</u> -0.10	<u>18</u> -0.11

Über das Ausmaß der Stabilisierung von Benzoldikationen durch Aminosubstituenten sollten HMO-Rechnungen Auskunft geben. Vergleicht man die π -Gesamtenergie (s. Tab. 14) des Benzoldikations 10 mit der des offenkettigen Dikations 85, ergibt sich eine geringe Destabilisierung für 10. Nach der in der Einleitung erwähnten Definition ist 10 also, wie erwartet, antiaromatisch. Andere Autoren²⁰⁻²² kommen in der Tendenz zum gleichen Ergebnis.

Vier Aminogruppen in 1,2,4,5-Stellung stabilisieren das Benzoldikation jedoch soweit, daß die offenkettige Verbindung 86 zumindest im HMO-Bild eine geringere π -Gesamtenergie besitzt als 23. Definitionsgemäß muß 23 demzufolge als aromatisch bezeichnet werden. Genauso verhält es sich beim Hexaaminobenzol. Bemerkenswert ist, daß Breslow's Dikation 19 dennoch im Triplettgrundzustand vorliegt²⁹.

Stellt man die gleiche Betrachtung für die ungeladenen Verbindungen an, findet man, daß der Aromat Benzol durch vier Aminogruppen destabilisiert wird. Das Tetraaminobenzol 87 ist aber immer noch aromatisch. Tabelle 15 bietet zum Vergleich die entsprechenden Daten von (Diaza)-cyclopentadienylkationen. Auch hier hat die offenkettige Form eine ge-

ringere π -Gesamtenergie als die cyclische Form.

Tabelle 14: Vergleich der π -Gesamtenergien einiger Benzol-
derivate (HMO)

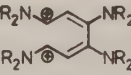
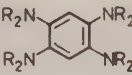
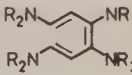
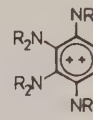
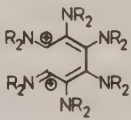
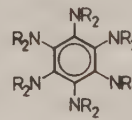
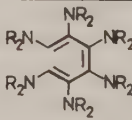
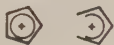
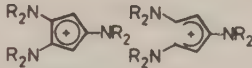
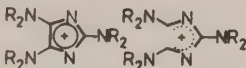
				
	<u>10</u>	<u>85</u>		
$E_{\pi, \text{ges}} [\beta]$	6.000	6.098	8.000	6.988
$\Delta E_{\text{cycl-acycl}} [\beta]$	-0.098		+1.012	
				
	<u>23</u>	<u>86</u>	<u>87</u>	
$E_{\pi, \text{ges}} [\beta]$	20.910	20.697	21.348	20.481
$\Delta E_{\text{cycl-acycl}} [\beta]$	+0.213		+0.867	
				
	<u>23</u>	<u>86</u>	<u>87</u>	
$E_{\pi, \text{ges}} [\beta]$	27.496	27.358	27.934	27.092
$\Delta E_{\text{cycl-acycl}} [\beta]$	+0.138		+0.842	

Tabelle 15: Vergleich der π -Gesamtenergien einiger
(Diaza)-cyclopentadienylkationen (HMO)

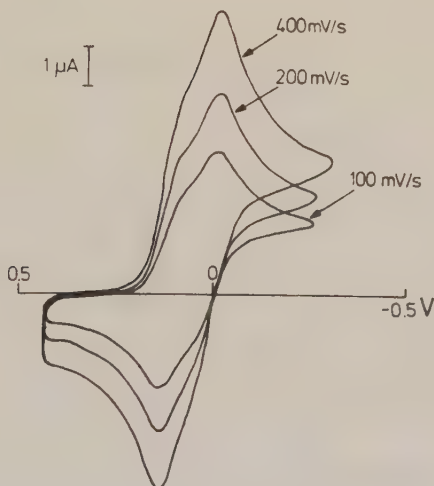
		
$\Delta E_{\text{cycl-acycl}} [\beta]$	-0.228^{103}	-0.121^{103}
		
$\Delta E_{\text{cycl-acycl}} [\beta]$	$+0.050$	$+0.128^{103}$

1.5.2 Synthese der Dikationsalze 90 und 91

Wie die Tetraaminochinone 29c und 52, kann man auch die Verbindungen 81 und 82 mit Silbertetrafluoroborat zu isolierbaren Dikationsalzen 90 und 91 oxidieren. Wichtig ist dabei die langsame Zugabe des Oxidationsmittels, da sonst ein Teil der Verbindung über die Dikationstufe hinaus weiter oxidiert wird.

Bei Zugabe von einem Äquivalent Oxidationsmittel erhält man bei 81 eine tiefblaue, bei 82 eine tiefgrüne Lösung, deren Farbe sich bei weiterer Zugabe von Oxidationsmittel in grün beziehungsweise gelbgrün ändert. Bei den beiden tief farbigen Zwischenstufen handelt es sich vermutlich um die Radi-

Abbildung 7: Cyclovoltammogramm von 91 in Acetonitril



Bei der Acetoxyverbindung 81 tritt ein besonderer Effekt auf. 81 zeigt in Acetonitril einen einzigen Übergang bei +0.20 V mit einer Aufspaltung der Spitzenpotentiale (ΔE) von ca. 60 mV. Es kann sich hier also sowohl um einen reversiblen Einelektronenübergang, als auch um zwei sich überlagernde Einelektronenübergänge mit einem Potentialunterschied von 41 mV⁹² wie bei 52 in Dimethylformamid handeln. Das Dikation 90 jedoch weist in Acetonitril zwei reversible Wellen bei -0.05 und +0.15 V auf. 90 wird also elektrochemisch nicht zu 81, sondern in zwei Stufen zu einer anderen Verbindung reduziert.

Die beiden Radikalkationen 88 und 89 sind viel weniger stabil als das Radikalkation von Breslow's "wheel"-Verbindung 18.

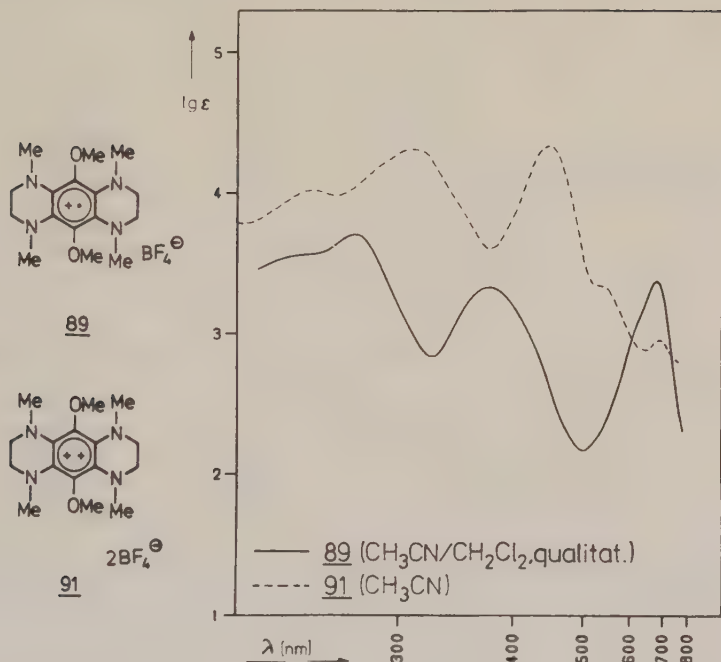
Bei Breslow²⁹ beträgt der Unterschied der beiden Oxidationspotentiale 0.47 V, das heißt, die Semichinonbildungskonstante $K = 9.3 \cdot 10^7$.

1.5.4 Diskussion der spektroskopischen Daten von 88 - 91

1.5.4.1 UV/VIS-Spektren

Oxidiert man 82 mit einem Äquivalent Silber-tetrafluoroborat, so erhält man, wie erwähnt, eine gefärbte Lösung, deren qualitatives UV/VIS-Spektrum in Abb. 8 zu finden ist. Als Lösungsmittel mußte wegen der unterschiedlichen Löslichkeiten von 82 und des Oxidationsmittels ein Gemisch von Methylenchlorid und Acetonitril verwendet werden. Die Farbe dieser Lösung ist hauptsächlich auf das Radikalkation 89 zurückzuführen. Nach den Annahmen von Abschnitt 1.3.3 enthält diese Lösung einen Radikationenanteil von 66%, neben 33% Neutralverbindung 82 und 33% des Dikations 91. Wenn man allerdings das UV/VIS-Spektrum dieser Lösung von 89 mit einem Spektrum des Dikations 91 in Acetonitril vergleicht (s. Abb. 8), sieht man, daß beiden Spektren nur das Absorptionsmaximum bei 680 nm gemeinsam ist. Das Absorptionsmaximum im UV/VIS-Spektrum von 91 in Acetonitril bei 680 nm stammt also von einer Verunreinigung an 89, während die durch Oxidation von 82 hergestellte Lösung dem UV/VIS-Spektrum nach fast nur das Radikalkation 89 enthält. Das längstwellige Absorptionsmaximum des Radikalkations 89 liegt also bei 680 nm, das des Dikations 91 bei 530 nm. Breslow²⁹ findet für das "wheel"-Radikalkation ein längstwelliges Absorptionsmaximum von 716 nm, für das Dikation 19 525 nm.

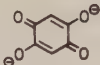
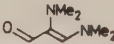
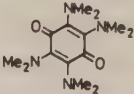
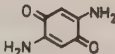
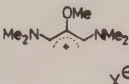
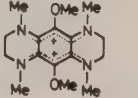
Abbildung 8: UV/VIS-Spektren von 89 und 91



Bei 88 und 90 sind die Verhältnisse nicht so eindeutig wie bei 89 und 91 (s. Abb. 8). Man kann jedoch sagen, daß die Banden bei 631 nm und eventuell die bei 372 nm im UV/VIS-Spektrum von 90 in Acetonitril von Radikalkation 88 stammen.

Das Dihydroxychinondianion 93 und das Diaminochinon 24b kann man als gekoppelte Oxonole beziehungsweise Merocyanine ansehen^{77c}. Gegenüber den einzelnen Bausteinen 92 und 94 sind die längstwelligen Absorptionsmaxima von 93 und 24b um ca. 200 nm bathochrom verschoben. Etwa den gleichen Wert liefert der Vergleich (Tab. 16) von 29b mit dem Diaminoacrolein 95 oder von 92 mit dem Cyaninsalz 96.

Tabelle 16: Längstwellige Absorptionsmaxima [nm] einiger Cyaninsysteme und Benzolderivate

 <u>92</u>	 <u>93</u>	 <u>95</u>	 <u>29b</u>
268 (0.1 N NaOH) ^{77c}	496 (0.1 N NaOH) ^{77c}	289 (EtOH) ¹⁰⁴	595 [MeO(CH₂)₂OH] ⁶³
 <u>94</u>	 <u>24b</u>	 <u>96</u>	 <u>91</u> 2BF₄⁻
283 (DMSO) ^{77c}	488 (DMSO) ^{77c}	322 (CH₃CN) ¹⁰⁵	530 (CH₃CN)

1.5.4.2 ¹H-NMR-Spektren

Wie die UV/VIS-Spektren lassen auch die ¹H-NMR-Spektren der Dikationsalze 90 und 91 in Acetonitril noch das Vorhandensein von Radikalananteilen erkennen. Die Methoxy- und Acetoxypenten von 90 und 91 geben zu scharfen Peaks Anlaß, während die Signale der N-Alkylprotonen in Acetonitril deutlich verbreitert sind. Die Spindichte konzentriert sich in diesen Radikationen, vor allem an den Stickstoffatomen. In Trifluoressigsäure finden sich keine verbreiterten Signale.

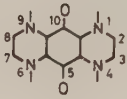
Die ^1H -NMR-Signale der N-Alkylprotonen von 90 und 91 liegen im gleichen Bereich wie beim Chinondikation 70 oder bei den N-alkylierten Chinonen 62. Wie der Einfluß der positiven Ladungen erwarten läßt, sind die Signale gegenüber den entsprechenden Signalen der Neutralverbindungen um durchschnittlich 0.8 ppm tieffeldverschoben (s. Tab. 17).

An der Lage der Signale der Methoxygruppe in 91 ändert sich jedoch durch die Oxidation fast nichts. Man kann dies damit erklären, daß die positiven Ladungen in 91 genauso wie in Vinamidiniumsalzen verteilt sind (s. 1.5.4.3).

Tabelle 17: Spektroskopische Daten von 90 und 91

Verb.	^1H -NMR δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm], (lg ϵ)
<u>90</u>	2.35 s ca. 6H (COCH_3) 3.40 s ca. 12H (N-CH_3) 3.77 s ca. 8H (N-CH_2^-) (CD_3CN)	1778 m 1594 s 1552 s 1084 s	255, s (4.29) 271 (4.35) 330 (3.58) 425 (4.53) 631 (2.92)
<u>91</u>	3.66 s } (O-CH_3) 3.75 s } 18H (N-CH_3) 3.91 s ca. 8H (N-CH_2^-) (CF_3COOH)	1536 s 1396 m 1354 s 1084 s	252 (4.01) 308 (4.31) 444 (4.34) 531 (3.34) 680 (2.95)

Fortsetzung Tabelle 17

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOD) $\delta[\text{ppm}]$	
<u>91</u>	45.77 q (N-CH_3) 51.61 m (C-2,3,7,8) 63.24 q (O-CH_3) 125.49 s (C-1,4) 151.02 s (C-4a,5a,9a,10a)	

1.5.4.3 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 91

Die Werte der chemischen Verschiebungen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 91, die den entsprechenden Werten des Cyaninsalzes 97¹⁰⁶ gleichen, bestätigen diese Interpretation. Die Ringkohlenstoffatome geben, wie erwartet, wieder zu zwei Signalen Anlaß. Das weniger intensive Signal, das C-1 und C-4 zuzuordnen ist, liegt aber im Gegensatz zu dem der Neutralverbindung 82 sogar bei tieferem Feld als das Signal für C-4a, C-5a, C-9a und C-10a (s. Tab. 18). 91 kann also als Kombination zweier Cyanineinheiten, wie es Grenzformel 91A ausdrückt, beschrieben werden.

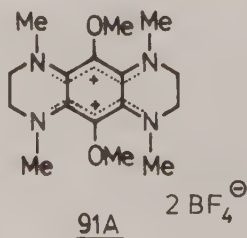
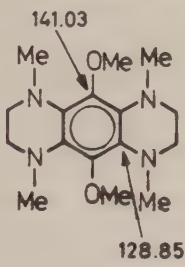
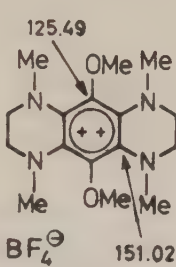
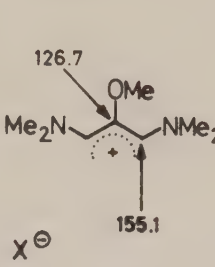


Tabelle 18: ^{13}C -NMR-Daten von 82, 91 und 96 δ [ppm]
(vgl. Tab. 17)

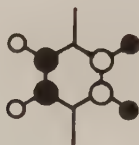
 <u>82</u>	 <u>91</u>	 <u>96</u>¹⁰⁶
--	--	--

Zum Verständnis dieser Effekte trägt eine Betrachtung der HMO-Ladungsverteilung und der Grenzorbitale der Neutralverbindung 82 und des Dikations 91 bei (vgl. Abb. 9). Bei der Oxidation werden die Elektronen dem HOMO von 82 entnommen. Dieses Orbital ist also im Radikalkation 89 mit dem freien Elektron besetzt (SOMO) und beim Dikation 91 ist es zum LUMO geworden. Da aber gerade dieses Orbital an C-1 und C-4 einen Knoten hat, wirkt sich die Ladungsänderung nur auf die Stickstoffatome und die direkt mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatome aus. Die Spindichten im Radikalkation 89 und die Ladungsdichten im Dikation 91 konzentrieren sich also in diesem Bereich. Dies erklärt auch die selektive Verbreiterung der Signale der N-Alkylprotonen in den ^1H -NMR-Spektren von 81 und 82 durch Radikalkationverunreinigungen. In 82 sind die Ladungsdichten an den Ringkohlenstoffatomen leicht negativ und etwa gleich groß. Die Ladungsdichten am C-1 und C-4 sind bei 91 im Vergleich zu denen bei 82 unverändert. An den aminsubstituierten Ringkohlenstoffatomen befindet sich nach Oxidation eine große positive Ladungsdichte. Dies erklärt die Tieffeldverschiebung der entsprechenden Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von 91.

Abbildung 9: HMO-Grenzorbitale und Ladungsdichten für 82 und 91



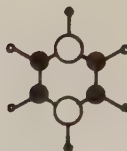
HOMO(91)



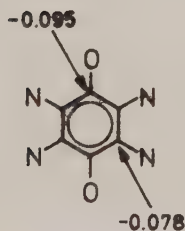
HOMO(82)

SOMO (89)

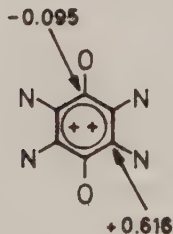
LUMO (91)



LUMO(82)



82



91

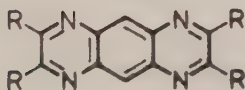
Daß die Signale für C-1 und C-4 nicht unverändert bleiben und sogar hochfeldverschoben werden, kann aufgrund der einfachen HMO-Betrachtung nicht vorausgesagt werden.

2. Stabile Dihydropyrazino[2,3-g]chinoxalindikationen

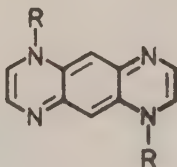
2.1 Allgemeines

Nachdem mit 90 und 91 zwei stabile Benzoldikationenderivate isoliert werden konnten, bot sich an, die Untersuchungen auch auf Benzoldikationen mit konjugierten Doppelbindungen und anellierten Benzolringen auszudehnen.

Pyrazino[2,3-g]chinoxaline 98 wurden schon 1889 von Nietzki und Müller¹⁰⁷ durch Kondensation von Tetraaminobenzol 87a (als Hydrochlorid) mit α -Diketonen hergestellt.



98



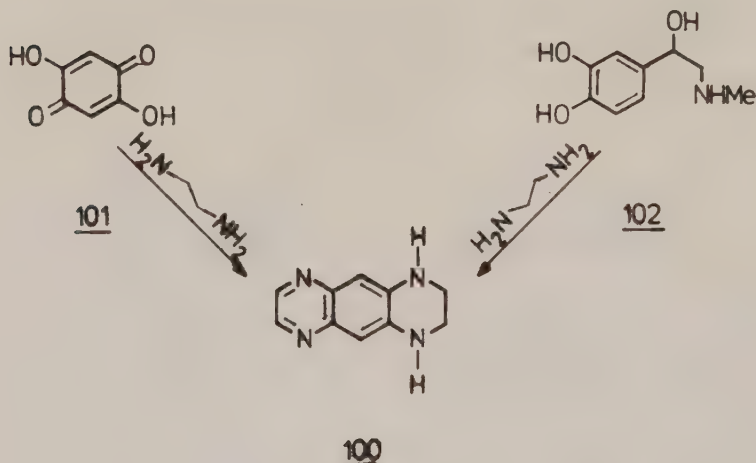
99

Derivate von 98 wurden vor allem zum Aufbau von Polymeren genutzt¹⁰⁸.

Durch doppelte N-Alkylierung der Dihydroderivate 99 von 98 sollte man zu Dikationen kommen, die als Benzoldikationenderivate aufgefaßt werden können. 99 oder ähnliche Verbindungen sind jedoch nicht beschrieben. Nietzki¹⁰⁹ konnte zwar 98 reduzieren, gab aber weder eine genaue Versuchsvorschrift, noch eine genaue Beschreibung der Eigenschaften

seines Reduktionsprodukts.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung eines Dihydroderivats wie 99 bot sich die Verbindung 100 an, die aus 2,5-Dihydroxybenzochinon (101) und Ethylendiamin hergestellt wird¹¹⁰. 100 fluoresziert in Lösung kräftig gelbgrün und entsteht beispielsweise auch bei der Reaktion von Adrenalin 102 mit Ethylendiamin¹¹⁰. Die Bildung von 100 wurde in einer Bestimmungsmethode für Adrenalin und Noradrenalin genutzt¹¹¹.

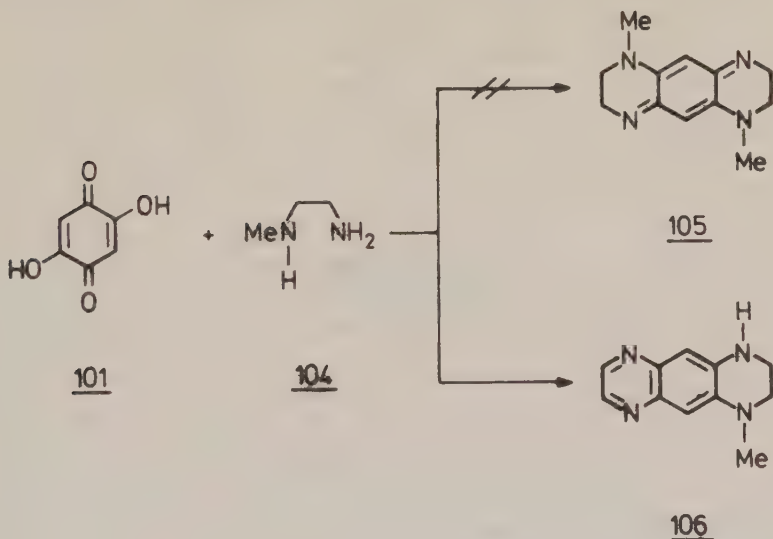


2.2 Synthese und spektroskopische Daten der Dihydropyrazino[2,3-g]chinoxalindikationen

2.2.1 Umsetzung von Dihydroxychinon 101 mit N-Methylethylen-diamin (104)

Bei der Reaktion von 101 mit N-Methylethylen-diamin (104) könnte die interessante Verbindung 105 entstehen. Unter

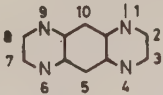
den meisten Bedingungen wurden dunkelbraune, nicht auftrennbare Produktgemische oder schwerlösliche rotbraune Nebenprodukte erhalten. Nur wenn man Luft durch das Reaktionsgemisch von 101 mit 104 leitet, kann man in geringen Mengen die oxidierte Verbindung 106 isolieren.



106 gleicht in den spektroskopischen Daten (s. Tab. 19) - wie zu erwarten - der bekannten Verbindung 100. 106 löst sich besser als 100 in unpolaren Lösungsmitteln und fluoresziert in Lösung ebenfalls gelbgrün.

Tabelle 19: Spektroskopische Daten von 106

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$, ($\lg \epsilon$)
3.03 s 3H (N-CH ₃)	1626 w	236 (4.46)
3.46 mc 4H (N-CH ₂ -)	1521 s	254 (4.39)
6.80 s 2H (5-H, 10-H)	1344 m	270, s (4.18)
7.08 s 1H (NH)	1328 m	407 (4.21)
8.28 s 2H (7-H, 8-H)	1232 s	462, s (2.72)

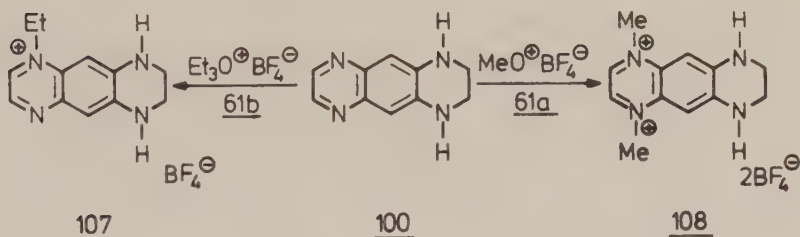


2.2.2 Alkylierung von 100

100 läßt sich mit Kalium-*t*-butanolat in DMF deprotonieren. Man erhält eine tiefviolette Lösung. Beim Versuch, das entstandene Anion mit Methyljodid zu alkylieren, wurde jedoch immer nur die Ausgangsverbindung isoliert.

Die Alkylierung von 100 gelingt mit Trialkyloxoniumsalzen 61 in polaren Lösungsmitteln. Auch mit einem Überschuß der Ethylverbindung 61b in Nitromethan wird 100 nur einmal zu 107 alkyliert. Mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat 61a gelangt man jedoch zu dem tiefroten Dikationsalz 108, das bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel in 84% Ausbeute isoliert werden kann. Versucht man 100 mit 61 in Methylen-

chlorid zu alkylieren, erhält man nur schwer auftrennbare Produktgemische.

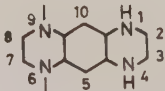


Die längstwelligen Absorptionsmaxima von 107 und 108 (spektroskop. Daten s. Tab. 20) liegen bei etwa 480 nm, also im gleichen Bereich wie das Maximum des Dihydrochlorids von 100⁹³.

Tabelle 20: Spektroskopische Daten von 107 und 108

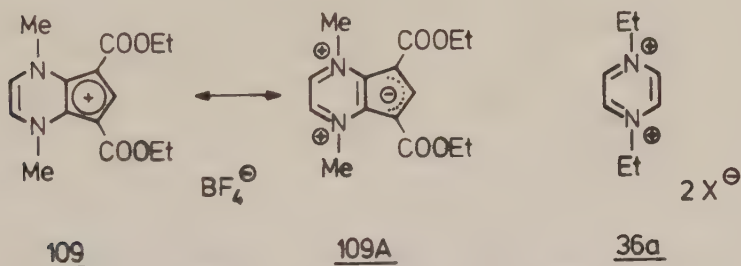
Verb.	¹ H-NMR (CF ₃ COOH) δ[ppm]	IR (KBr) ν[cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₃ CN) λ _{max} [nm], (lgε)
<u>107</u>	1.75 t J=7Hz 3H (CH ₂ CH ₃) 3.90 s 4H (N-CH ₂ -) 4.66 q J=7Hz 2H (CH ₂ -CH ₃) 7.20 s 2H (5-H, 10-H) 8.04 s 2H (7-H, 8-H)	1624 m 1545 s 1350 m 1308 m 1220 m 1083 s	254 (4.68) 297 (3.85) 462 (4.30) 472 (4.29)

Fortsetzung Tabelle 20:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH) $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}], (\lg\epsilon)$
<u>108</u>	3.94 s 4H (N-CH ₂ -)	1619 m	264 (4.57)
	4.34 s 6H (N-CH ₃)	1577 s	310 (3.77)
	7.16 s 2H (5-H, 10-H)	1550 s	321 (3.68)
	8.01 s 2H (7-H, 8-H)	1359 m	488 (4.38)
		1308 s	
		1084 s	
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOD) $\delta[\text{ppm}]$		
	40.68 m(t) (C-2,3)	129.67 d (C-7,8)	
	46.22 q (N-CH ₃)	139.51 s (C-5a,9a)	
	96.74 d (C-5,10)	149.39 s (C-4a,10a)	
			

Besonders auffällig ist in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 107 und 108 die große chemische Verschiebung der Protonensignale der N-Methyl- beziehungsweise -Ethylreste. Ähnliche Werte (4.74 ppm) findet zum Beispiel Glöckner¹¹² bei dem Kation 109, das am besten durch die mesomere Grenzformel 109A beschrieben wird. Beim Pyrazindikation 36a erscheinen die Signale der N-Methylenprotonen sogar bei 5.22 ppm⁴⁶. Auch die Signale der Aromatenprotonen von 107 und 108 kommen bei

relativ tiefem Feld, so daß die Beschreibung dieser Verbindungen mit lokalisierten Ladungen an den Azinstickstoffatomen als angemessen erscheint.



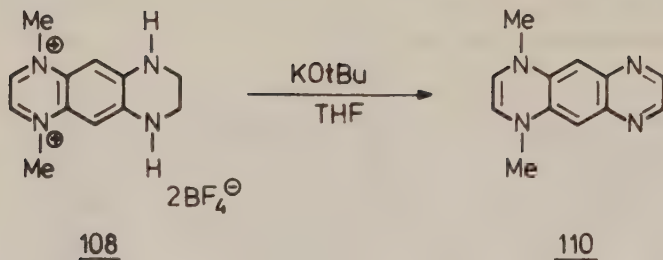
Allerdings sind auch die Signale der Protonen der Ethylenbrücke in 107 und 108 gegenüber denen in 100 tieffeldverschoben.

Die Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von 108 erfolgt durch Vergleich mit den Signalen der in 2.2.4 und 3.3 behandelten Verbindungen.

Die cyclovoltammetrischen Daten von 108 werden in 2.2.4 diskutiert.

2.2.3 1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin (110)

108 läßt sich mit Kalium-t-butanolat in Tetrahydrofuran deprotonieren. Man gelangt dabei überraschenderweise zu der dehydrierten Verbindung 110. Gleichzeitig mit der Deprotonierung muß also eine Oxidation stattgefunden haben. Das ist nicht so verwunderlich, wenn man bedenkt, daß auch zum Beispiel 100 bei längerem Erhitzen dehydriert wird¹¹⁰.



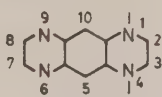
110 ist in den meisten unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. Die Lösungen sind rot, mit einer deutlichen orangefarbenen Fluoreszenz. Das längstwellige Absorptionsmaximum von 110 (spektroskop. Daten s. Tab. 21) ist mit 497 nm um ca. 60 nm gegenüber dem von 100, das um eine Doppelbindung ärmer ist, bathochrom verschoben. Das kürzestwellige Emissionsmaximum im Fluoreszenzspektrum von 110 liegt in Methylenchlorid bei 521 nm.

Die Signale bei 2.48 und 4.79 ppm im ^1H -NMR-Spektrum von 110 sind verbreitert. Dies läßt sich vermutlich wieder auf einen Radikalionenanteil zurückführen. Im Cyclovoltammogramm von 110 sieht man nur einen reversiblen Übergang bei +0.09 V (in Acetonitril).

Tabelle 21: Spektroskopische Daten von 110

^1H -NMR (CDCl_3) $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$, (lg ϵ)
2.48 s 6H (N- CH_3)	1664 w	247 (4.65)
4.79 s 2H (2-H,3-H)	1563 m	265, S (4.13)
5.70 s 2H (5-H,10-H)	1502 s	308, S (3.56)
7.81 s 2H (7-H,8-H)	1386 s	497 (4.13)
	1220 s	

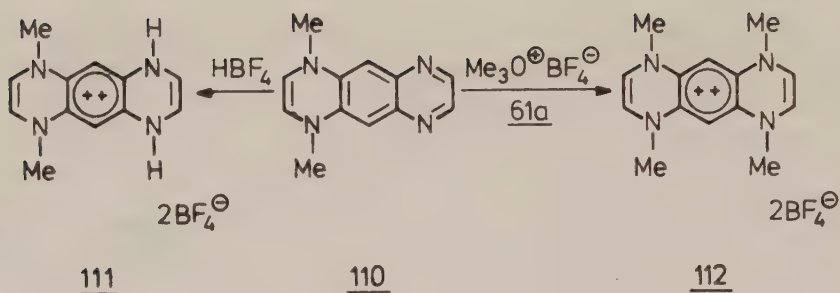
Fortsetzung Tabelle 21

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta[\text{ppm}]$			
37.83	q	(N- CH_3)	139.54 dd (C-7,C-8)
100.44	d	(C-5,C-10)	142.87 s (C-5a,C-9a) ^a
115.79	d	(C-2,C-3)	146.45 s (C-4a,C-10a) ^a
^a		Zuordnung nicht gesichert 	

2.2.4 Dihydropyrazino[2,3-g]chinoxalindikationen

2.2.4.1 Synthese

Durch Umsetzung von 110 mit Tetrafluoroborsäure oder mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (61a) erhält man die Benzoldikationenderivate 111 und 112. 111 fällt in Form dunkelgrüner, metallisch glänzender verfilzter Nadelchen an. 112 bildet nach Umkristallisieren aus verdünntem Ethanol prächtige grüne, metallisch glänzende Blättchen. Beide Salze sind an der Luft stabil und als Festkörper monatelang unzersetzt haltbar. Die Tatsache, daß aus 110 durch Protonierung 111 und nicht wieder 108 gebildet wird, ist ein chemischer Strukturbeweis für 110.



2.2.4.2 UV/VIS-Spektren

Die UV-Spektren von 111 und 112 (s. Tab. 22) sind fast identisch. Lösungen von 111 oder 112 sind rotviolett und lange Zeit haltbar. Bei 635 beziehungsweise 631 nm finden sich relativ intensitätsschwache Absorptionsmaxima. Läßt man die Lösungen längere Zeit bei Raumtemperatur stehen, steigt die Intensität dieser Banden bei gleicher Lage. Vermutlich rühren sie von den Radikalkationen oder von Reaktionsprodukten von 111 beziehungsweise 112 mit dem Lösungsmittel her. Als längstwellige Absorptionsmaxima von 111 beziehungsweise 112 sind demnach die intensiven Banden bei 575 beziehungsweise 578 nm anzusehen.

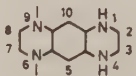
Die Einführung einer Doppelbindung in 108 führt also zu einem bathochromen Shift des längstwelligen Absorptionsmaximums um etwa 85 nm. Auch gegenüber denen der Benzoldikationen 90 und 91 sind diese Maxima stark bathochrom verschoben.

111 und 112 zeigen in Lösung ebenfalls eine orangegelbe Fluoreszenz. Sie ist aber deutlich schwächer als bei der nichtalkylierten Verbindung 110. Das kürzestwellige Emissionsmaximum von 112 liegt in Acetonitril bei 594 nm.

Tabelle 22: Spektroskopische Daten von 111 und 112

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH) $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	
<u>111</u>	3.54 s 6H (N-CH_3) 6.34 s 2H (5-H, 10-H) 6.64 s 4H (2-H, 3-H, 7-H, 8-H)	1612 s 1394 m 1084 s	
<u>112</u>	3.58 s 12H (N-CH_3) 5.96 s 2H (5-H, 10-H) 6.70 s 4H (2-H, 3-H, 7-H, 8-H)	1610 s 1419 m 1251 m 1084 s	
Verb.	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$, (lg ϵ)	Verb.	UV/VIS (CF_3COOH) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$, (lg ϵ)
<u>111</u>	262 (4.81) 315 (3.60) 330 (3.58) 347 (3.53) 374 (3.52) 405 (3.49) 533 (4.31) 560, s (4.44) 575 (4.81)	<u>112</u>	261 (4.73) 316 (3.02) 330 (3.12) 347 (3.07) 374 (3.19) 495, s (3.74) 530 (4.37) 562, s (4.53) 572 (4.88)

Fortsetzung Tabelle 22

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOD) $\delta[\text{ppm}]$	
<u>111</u>	43.62 q (N-CH_3) 97.32 d (C-5,10) 123.58 d (C-2,3) 129.00 d (C-7,8) 146.93 s (C-4a,10a) 147.48 s (C-5a,9a)	
<u>112</u>	43.68 q (N-CH_3) 95.50 d (C-5,10) 129.00 d (C-2,3,7,8) 147.54 s (C-4a,5a,9a,10a)	

2.2.4.3 IR-Spektren

In den IR-Spektren von 111 und 112 fällt eine intensive Bande bei 1650 cm^{-1} auf, die vermutlich einer C=N-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Bei 108 finden sich zum Beispiel keine intensiven Banden über 1580 cm^{-1} .

2.2.4.4 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von 112 sind, besonders wenn es aus wäßrigem Ethanol umkristallisiert worden war, verbreitert. Dies dürfte wie bei 90 und 91 auf eine Radikationenverunreinigung zurückzuführen sein. Allerdings sind hier im Gegensatz zu 90 und 91 alle Signale gleich stark verbreit-

tert. Die Oxidation von Proben von 112 zum reinen Dikation mit scharfen NMR-Signalen gelingt durch Lösen von 112 in heißem Acetonitril, Zusatz sehr kleiner Mengen von Brom und Ausfällen mit Essigester. Der Zusatz größerer Mengen von Brom führt zur Bromierung. Es konnte allerdings kein analysenreines Produkt isoliert werden.

Die ^1H -NMR-Signale von 111 und 112 erscheinen, verglichen mit den entsprechenden Signalen von 110, bei relativ tiefem Feld. Die Signale der N-Methylprotonen und 5-H und 10-H liegen bei höherem Feld als die entsprechenden Signale von 108 und haben etwa die gleiche chemische Verschiebung wie die entsprechenden Signale von Vinamidiniumsalzen wie zum Beispiel 113 (s. Tab. 23), das von Kottmair¹¹³ hergestellt wurde.

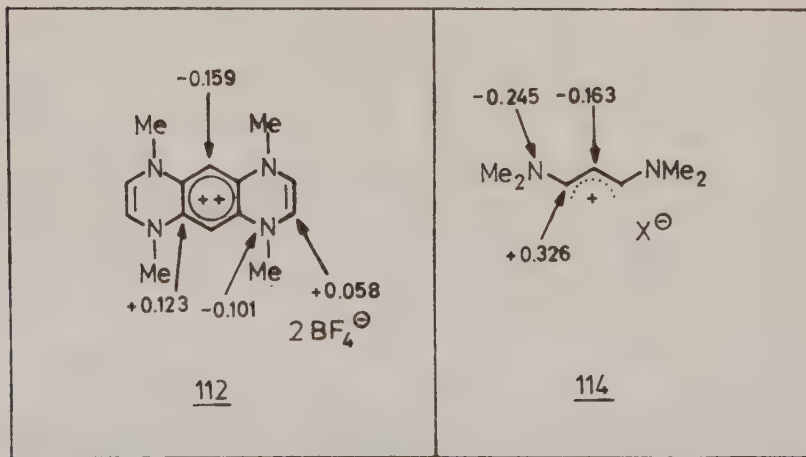
Tabelle 23: ^1H - und ^{13}C -NMR Daten von 108, 112 und 113 δ [ppm]

4.34 3.94 8.01 7.16 2 BF₄⁻	3.58 6.70 5.96 2 BF₄⁻	3.21/3.26 5.84 8.87 BF₄⁻ ^1H-NMR
<u>108</u>	<u>112</u>	<u>113</u>
46.22 96.74 129.67 139.51 149.39 140.68 2 BF₄⁻	43.68 95.50 129.00 147.54 147.54 2 BF₄⁻	168.71 88.87 168.71 88.87 BF₄⁻ ^{13}C-NMR

2.2.4.5 ^{13}C -NMR-Spektren

Bei 111 und 112 stimmen Werte der ^{13}C -chemischen Verschiebung nicht so gut mit denen des entsprechenden Vinamidiniumsalzes (113) überein wie beim Benzoldikation 91 (s. Tab. 23). Die beiden positiven Ladungen sind in 111 und 112 über einen größeren Bereich delokalisiert als in 113. Dies zeigen auch die HMO-Ladungsdichten (Tab. 24) an. Die negative Ladungsdichte an C-5 und C-10 von 112 ist etwa gleich groß wie die am C-2 des Vinamidiniumsalzes 114. Die positive Ladungsdichte an den Kohlenstoffatomen C-4a, 5a, 9a und 10a ist in 112 deutlich kleiner. Dafür ist aber auch die negative Ladungsdichte an den Stickstoffatomen kleiner geworden. Auffallend ist, daß an den äußeren Kohlenstoffatomen von 112 nur wenig Ladung lokalisiert ist. Die positiven Ladungen sind auch hier im Kern des Moleküls im Sinne des Benzoldikations konzentriert.

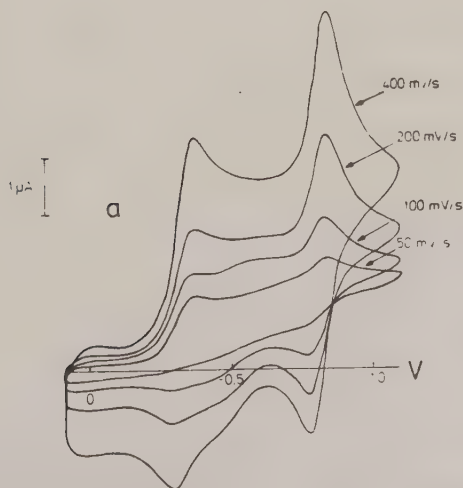
Tabelle 24: HMO-Ladungsdichten von 112 und 114



2.2.4.6 Elektrochemische Untersuchungen

Auch die Cyclovoltammogramme von 111 und 112 (Abb. 10) sind einander sehr ähnlich. Aber hier macht sich die größere Stabilität der alkylierten gegenüber der protonierten Verbindung bemerkbar. 111 zeigt nur bei schneller Spannungsänderung zwei quasireversible Übergänge. Bei 112 sind beide Übergänge fast völlig reversibel. Nur beim zweiten Übergang ist das Verhältnis der Spitzenströme i_{pa} und i_{pc} nicht ganz gleich Eins. Die Peaks bei -0.34 V dürften der Reduktion zum Radikalkation, die bei etwa -0.8 V der Reduktion zur Neutralverbindung zuzuordnen sein. Bei 111 und 112 sind beide Wellen um etwa 450 mV voneinander getrennt. Die Radikalkationzwischenstufe ist also wesentlich stabiler als die der Benzoldikationen 90 und 91 oder Chinondikationen 70, 71 und 73. Die cyclovoltammetrischen Daten von 111 und 112 sind in Tabelle 25 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind auch die Daten der bekannten Verbindungen 36a und 37a angegeben.

Abbildung 10: Cyclovoltammogramme von 111 (a) und 112 (b)



Fortsetzung Abbildung 10

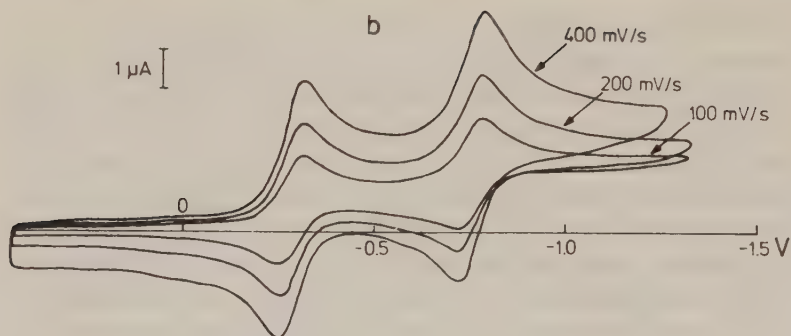
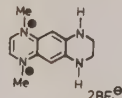
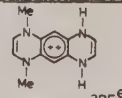
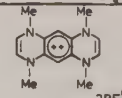
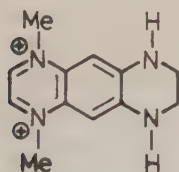


Tabelle 25: Redoxpotentiale E [V] und Semichinonbildungs-
konstante K von 36a, 37a, 108, 111 und 112

Verb.	E_1	E_2	K
 <u>36a</u> 2 $x^\bullet$	-0.35^{**47}	-0.50^{*47}	
 <u>37a</u> 2 $x^\bullet$	$+0.62^{47}$	-0.25^{*47}	$5.6 \cdot 10^{14}$
 <u>108</u> 2 BF_4^-	-0.11	-0.72	$2.2 \cdot 10^{10}$
 <u>111</u> 2 BF_4^-	-0.34^*	-0.80	$6.3 \cdot 10^7$
 <u>112</u> 2 BF_4^-	-0.34	-0.83^*	$2.0 \cdot 10^8$
* quasireversibler Übergang ** irreversibler Übergang			

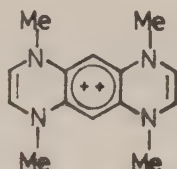
2.2.5 TCNQ-Salze 115 und 116

Durch einfachen Anionenaustausch¹¹⁴ mit Lithiumtetracyano-p-chinodimethanid können aus den Fluoroboraten 108 und 112 die entsprechenden TCNQ-Salze 115 und 116 hergestellt werden. Bei 111 gelang der Austausch nicht. Es wurde nur das bekannte¹¹⁵ Dihydro-TCNQ isoliert.



2 TCNQ[⊖]

115



2 TCNQ[⊖]

116

Tabelle 25: Spektroskopische Daten von 115 und 116

Verb.	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₃ CN) $\lambda_{\max}$ [nm], (lg ε)			
<u>115</u>	2181 s	235	(4.26)	688	(4.11)
	1583 m	264	(4.52)	694	(4.09)
	1359 m	375, s	(4.73)	737, s	(4.36)
		393	(4.91)	742	(4.57)
		415, s	(4.69)	760	(4.50)
		435, s	(4.53)	823	(4.67)
		488	(4.32)	842	(4.83)
		665	(4.03)		

Fortsetzung Tabelle 25

Verb.	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$, (lg ϵ)			
<u>116</u>	2178 s	223	(4.48)	626	(3.82)
	2156 m	263	(4.83)	664	(4.14)
	1612 s	393	(4.66)	679	(4.21)
	1583 m	406	(4.70)	695	(4.18)
	1505 m	420	(4.71)	728, s	(4.48)
	1362 m	500	(3.87)	742	(4.66)
		536	(4.38)	760	(4.60)
		579	(4.88)	843	(4.92)

Wegen des Radikalionenanteils konnten keine gut aufgelösten NMR-Spektren von 115 und 116 erhalten werden.

Wie in der Einleitung erwähnt, wurden bei einigen TCNQ-Salzen beachtliche elektrische Leitfähigkeiten gefunden. Neben den erwähnten Anforderungen an die Kristallstruktur ist auch wichtig, daß in den Stapeln Ionen und Neutralverbindung nebeneinander vorliegen^{52c}. Sowohl π -Komplexe aus Aromaten (zum Beispiel Anthracen 5 und TCNQ), als auch rein salzartige Kombinationen organischer oder anorganischer Kationen mit TCNQ-Radikalanionen haben nur relativ geringe Leitfähigkeiten. Die höchsten Leitfähigkeitswerte von 1:1-Komplexen treten auf, wenn nur ein partieller Ladungsübergang zwischen dem Donor und dem Akzeptor TCNQ stattgefunden hat. Dazu muß das Reduktionspotential des Donors im gleichen Bereich wie das von TCNQ (+0.13 V vs SCE¹¹⁴), das heißt, bei etwa -0.1 bis +0.5 V liegen^{52c}.

Für die Verbindungen 115 und 116 wäre also eine eher salzartige Struktur anzunehmen, wobei 115 für einen Ladungsübergang günstiger sein sollte. Durch weiteren Einbau von Neu-

tralmolekülen, vorzugsweise von TCNQ, in 1:1-Komplexe entstehen komplexe Salze, die meist auch hohe Leitfähigkeitswerte aufweisen.

Der Grad des Ladungsübergangs zwischen den beiden Komponenten eines TCNQ-Salzes läßt sich mit Hilfe der IR- und UV/VIS-Spektren abschätzen. Zwischen der Größe des Ladungsübergangs und der Lage der Cyanbande im IR-Spektrum des Komplexes wurde ein linearer Zusammenhang gefunden^{116,117}. Die Cyanbande von TCNQ liegt bei 2220 cm^{-1} ¹¹⁵, die einfacher TCNQ-Salze zwischen 2175 und 2200 cm^{-1} ¹¹⁵. Die Cyanbanden von 115 und 116 (spektroskop. Daten s. Tab. 25) deuten nach der angegebenen Korrelation¹¹⁶ auf einen fast vollständigen Ladungsübergang hin, das heißt, daß 115 und 116 als Salze aufzufassen sind.

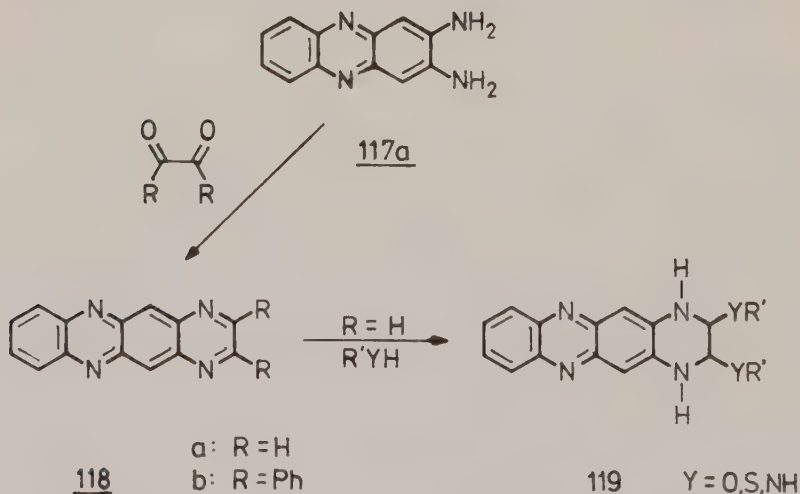
TCNQ hat ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 395 nm ($\epsilon\ 63600$)¹¹⁵. Das TCNQ-Radikalanion ist in Lösung grün. Die charakteristischen Banden liegen bei 842 nm ($\epsilon\ 43300$), 420 nm ($\epsilon\ 24300$)¹¹⁴ und 395 nm ($\epsilon\ 21500$)^{118a}. Das Verhältnis von $\epsilon_{842}/\epsilon_{395}$ ist also bei reinem TCNQ-Radikalanion etwa 2 und sinkt, je mehr TCNQ vorhanden ist. Bei 116 ist $\epsilon_{842}/\epsilon_{395} = 1.82$, bei 115 sogar nur 0.83. Fast genau der gleiche Wert (0.82) errechnet sich durch Addition der Extinktionswerte von zwei TCNQ-Radikalanionen und einem neutralem TCNQ. Den UV/VIS-Spektren nach muß also ein partieller Ladungsübergang zwischen dem Kation und dem TCNQ-Radikalanion stattgefunden haben. Da die Banden in den UV/VIS-Spektren von 115 und 116 relativ breit sind und nicht auszuschließen ist, daß ein Teil der Extinktion der Bande bei 395 nm vom Kation stammt, sollte man die $\epsilon_{842}/\epsilon_{395}$ -Verhältnisse nicht überbewerten. Sie geben außerdem die Verhältnisse in Lösung wieder. Für die Leitfähigkeit sind aber die Verhältnisse im Festkörper entscheidend.

3. Tetrahydro-pyrazino[2,3-b]phenazine

3.1 Allgemeines

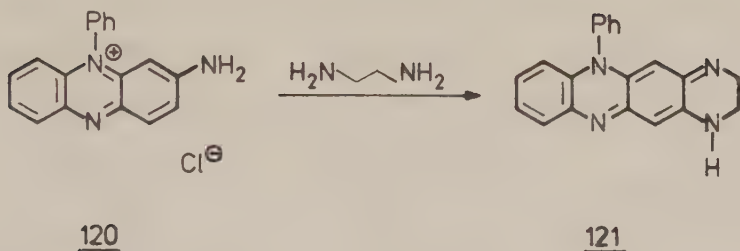
Als Vergleichssubstanzen für die Dihydropyrazinochinoxaline (Kap. 2) und die Fluorindine 34 (Kap. 4) wären Derivate des 1,2,3,4-Tetrahydropyrazino[2,3-b]phenazins wie zum Beispiel 119 interessant.

Pyrazino[2,3-b]phenazine 118 wurden durch Kondensation von α -Diketonen mit 2,3-Diaminophenazin 117a hergestellt^{119,120}. Durch Protonierung von 118 entsteht ein tiefblaues Reaktionsprodukt, dessen Bildung als Nachweisverfahren für Glyoxal genutzt werden kann¹²⁰. In einer japanischen Veröffentlichung¹²¹ wird die Addition von Nucleophilen an 118a beschrieben.

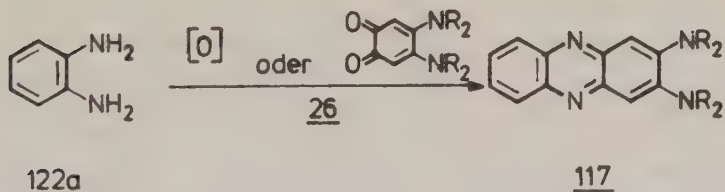


Durch Umsetzung von Aposafrafin 120 mit Ethylendiamin gelangten Fischer und Giesen¹²² zu Produkten, von denen sie

einem die Struktur 121 zuschrieben.

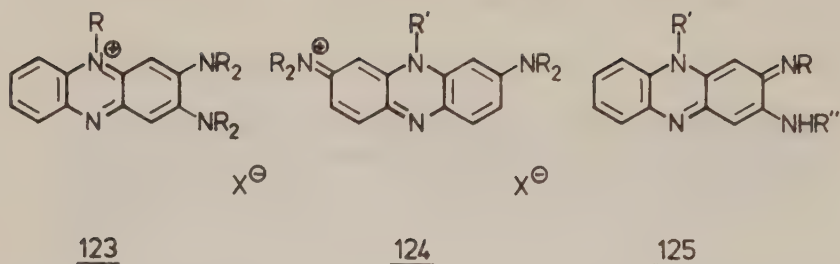


Während über 118 nur wenig bekannt ist, sind 2,3-Diaminophenazine 117 intensiver bearbeitet. Sie können durch Oxidation von o-Phenylendiaminen wie 122a^{123a} oder durch Kondensation von o-Benzochinonen 26 mit o-Phenylendiaminen 122¹²⁴ hergestellt werden.

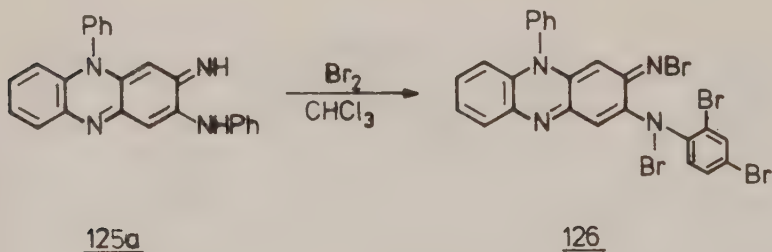


Die Oxidation von N-substituierten Phenylendiaminen 122 führt zu Verbindungen des Typs 123. Diese sind farbig und werden zum Teil auch als Farbstoffe genutzt. Größere Bedeutung als Farbstoffe^{45a,123b,c} besitzen jedoch die Eurdine und Safranine 124. Auch das von Perkin synthetisierte Mauvein gehört zu dieser Verbindungsklasse.

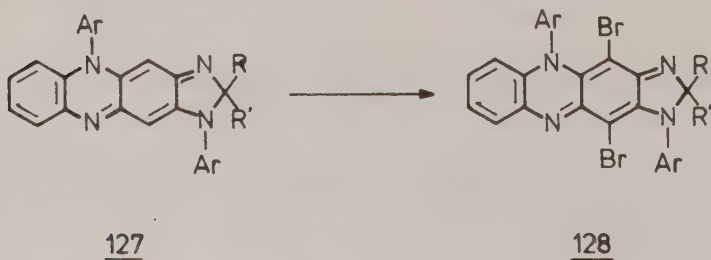
Verbindungen des Typs 125 sind tuberkulostatisch wirksam. Ein Derivat ist unter dem Namen Clofazimin im Handel^{45c,125}.



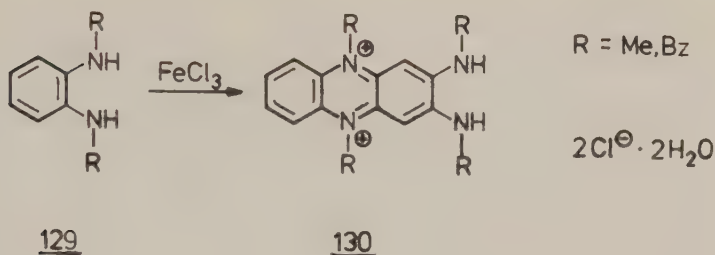
117a liefert mit N-Bromsuccinimid ein Bromierungsprodukt, dessen Struktur nicht vollständig aufgeklärt wurde¹²⁶. Die Bromierung von Anilinoaposafranin 125a führt nicht, wie zunächst angenommen^{127a}, zu einem im Phenazinkern bromierten Produkt, sondern zu 126^{127b}.



Kürzlich wurde jedoch berichtet, daß 127 mit Elektrophilen zu Verbindungen wie 128 reagiert¹²⁸.

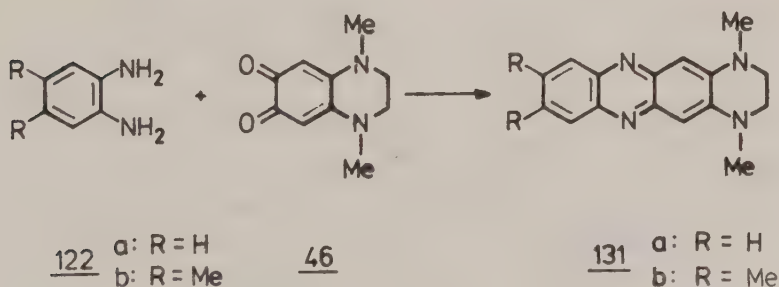


Durch Oxidation von N,N'-disubstituierten o-Phenylendiaminen 129 erhält man Dikationen 130^{129,130}.



3.2 Synthese neuer Tetrahydropyrazino[2,3-b]phenazine

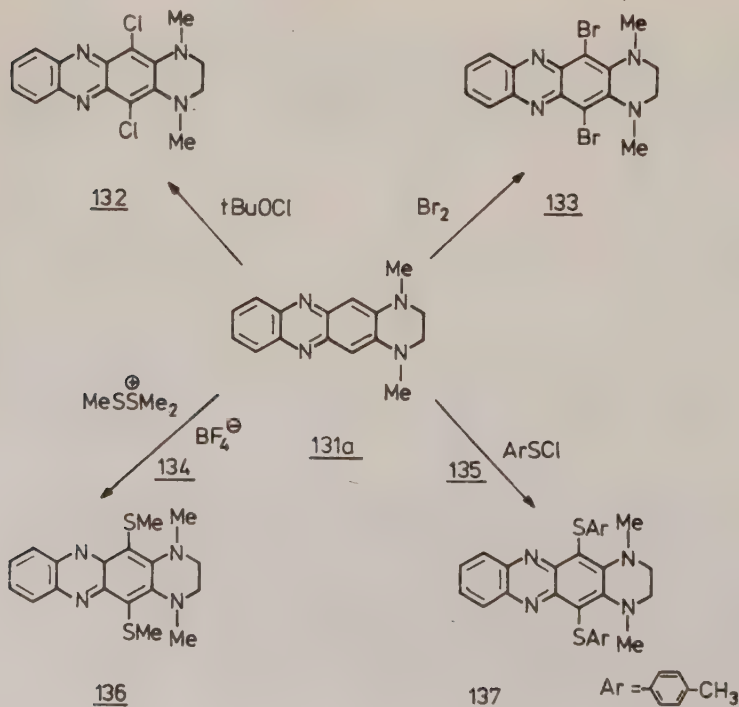
Durch Kondensation von o-Phenylendiamin 122a oder 3,4-Dimethyl-o-phenylendiamin 122b mit dem o-Benzochinon 46 in Eisessig oder Ethanol gelangt man zu den bräunlich-orangen Verbindungen 131a und 131b.



Die Rohprodukte sind meist noch mit 122 verunreinigt. Auch mit einem Überschuß an Chinon 46 werden die Phenylendiamine 122 nicht vollständig umgesetzt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Säulenchromatographie. 131a und 131b sind in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich und zeigen in Lösung eine gelbe Fluoreszenz.

131a läßt sich elektrophil substituieren. Wie die spektroskopischen Daten (s. Kap. 3.3) eindeutig belegen, findet die Substitution in 5- und 12-Position, also im Phenazin-kern statt.

Bei Zugabe von Brom zu einer Lösung von 131a in Methylenchlorid tritt sofort eine violette Färbung auf und es fällt ein dunkelviolettes, vermutlich protoniertes Reaktionsprodukt aus. Nach Behandlung mit Natriummethanolat läßt sich die Dibromverbindung 133 isolieren. Zur Einführung von Chlor in 131a eignet sich t-Butylhypochlorit, wobei hier Basenzusatz natürlich unnötig ist. Die Einführung von Alkylthio- und Arylthioesten gelingt durch Umsetzung mit Dimethylmethylthio-sulfoniumtetrafluoroborat 134 oder p-Tolylsulfenylchlorid 135 in Gegenwart von Triethylamin.



134 dient als Syntheseäquivalent für das zersetzliche Methylsulphenylchlorid¹³¹ und hat sich schon bei der Übertragung der Methylthiogruppe auf andere elektronenreiche Heterocyclen bewährt¹³²⁻¹³⁴.

Die Rohprodukte dieser Reaktionen müssen durch Säulenchromatographie gereinigt werden. Man erhält dabei meist drei farbige Zonen. Die erste enthält reines Produkt, in der zweiten sind Produkt und 131a gemischt und die dritte Zone enthält die reine Ausgangsverbindung 131a. 132, 133, 136 und 137 sind in ihren Eigenschaften sehr ähnlich. Sie fallen als rote Nadeln an und lösen sich in den meisten organischen Lösungsmitteln gut. 132 und 133 sind in unpolaren Lösungsmitteln etwas schwerer, 136 und besonders 137 etwas leichter löslich als 131a.

Auffallend ist, daß die in 5- und 12-Stellung substituierten Tetrahydropyrazino[2,3-b]phenazine in Lösung fast keine Fluoreszenz mehr aufweisen.

3.3 Diskussion der spektroskopischen Daten der Tetrahydropyrazino[2,3-b]phenazine

3.3.1 ¹H-NMR-Spektren

Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (spektroskopische Daten s. Tab. 26) liefert den Beweis, daß 132, 133, 136 und 137 in 5- und 12-Stellung substituiert sind.

Sowohl bei diesen vier Verbindungen, als auch bei 131a sieht man das auffällige AA'BB'-Signal der vier Protonen (7-H bis 10-H) des unsubstituierten Phenazinteils. Durch die Donorwirkung der beiden Aminreste sind diese Signale in 131a um etwa 0.2 ppm gegenüber den entsprechenden Signalen von Phenazin¹³⁵ zu höherem Feld verschoben. Die Substituenten in 132, 133, 136 und 137 bewirken wiederum eine Tieffeldverschiebung dieser Signale um fast den gleichen

Betrag.

Der AA'- und der BB'-Teil sind deutlich voneinander abgesetzt. Bei Phenazin liegen die Signale von 7-H und 10-H bei tieferem Feld als die von 8-H und 9-H. 7-H und 10-H in der Dimethylverbindung 131b geben zu einem Singulett bei 7.68 ppm Anlaß. Da durch die Methylgruppen eine Hochfeldverschiebung zu erwarten ist¹³⁵, dürfte diesem Singulett bei 131a das AA'-Signal bei 7.95 ppm und nicht das BB'-Signal bei 7.51 ppm entsprechen. Die A-Protonen sind also 7-H und 10-H, die B-Protonen 8-H und 9-H.

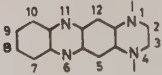
Die Kopplungskonstanten für das AA'BB'-Signal^{83c} von 131a betragen $J_{AA'} = 0.7$ Hz, $J_{BB'} = 6.4$ Hz, $J_{AB} = 8.8$ Hz und $J_{AB'} = 1.1$ Hz. Sehr ähnliche Werte wurden für Phenazin veröffentlicht¹³⁵. Trotz unterschiedlicher Werte für die Verschiebungsdifferenz $\nu_{\delta}(AB)$ sind die Kopplungskonstanten der AA'BB'-Signale in den ¹H-NMR-Spektren von 132, 133, 136 und 137 etwa gleich groß wie die von 131a (die Abweichungen liegen unter ± 0.5 Hz).

5-H und 12-H geben in den ¹H-NMR-Spektren von 131a und 131b zu einem Singulett Anlaß, das wegen der Donorwirkung der Aminogruppen um mehr als 1 ppm zu höherem Feld verschoben ist als das entsprechende Signal des Phenazins¹³⁵. Ein ähnlich großer Effekt wurde bei 2,3-Diaminophenazin (117a) festgestellt¹³⁶. Bei 132, 133, 136 und 137 findet man kein Signal in diesem Bereich. Die Substituenten müssen also in 5- und 12-Stellung sitzen.

Tabelle 26: Spektroskopische Daten von 131, 132, 133, 136 und 137

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm], (lg ϵ)
<u>131a</u>	3.07 s 6H (N- CH_3) 3.46 s 4H (N- CH_2 -) 6.78 s 2H (5-H, 12-H) 7.51 mc 2H (8-H, 9-H) ^a 7.95 mc 2H (7-H, 10-H) ^a	1627 w 1528 s 1497 s 1343 s	266 (4.82) 295 (4.46) 305, S (4.35) 440 (4.36) 458 (4.39)
<u>131b</u>	2.47 s 6H (Ar- CH_3) 3.07 s 6H (N- CH_3) 3.44 s 4H (N- CH_2 -) 6.76 s 2H (5-H, 12-H) ^a 7.68 s 2H (7-H, 10-H) ^a	1523 s 1490 m 1342 s	270 (4.78) 290, S (4.40) 441 (4.36) 458 (4.41)
<u>132</u>	3.27 s 6H (N- CH_3) 3.46 s 4H (N- CH_2 -) 7.68 mc 2H (8-H, 10-H) ^a 8.19 mc 2H (7-H, 10-H) ^a	1507 s 1408 s 1374 s	226 (4.20) 271 (4.58) 300, S (4.31) 441, S (4.13) 465 (4.16)
<u>133</u>	3.25 s 6H (N- CH_3) 3.42 s 4H (N- CH_2 -) 7.63 mc 2H (8-H, 9-H) ^a 8.14 mc 2H (7-H, 10-H) ^a	1507 s 1408 s 1368 s	227 (4.30) 268 (4.59) 290, S (4.40) 441 (4.12) 475 (4.19)
<u>136</u>	2.52 s 6H (S- CH_3) 3.23 s 6H (N- CH_3) 3.52 s 4H (N- CH_2 -) 7.60 mc 2H (8-H, 9-H) ^a 8.14 mc 2H (7-H, 10-H) ^a	1497 s 1361 s	234 (4.39) 278 (4.48) 312 (4.44) 450 (4.25)

Fortsetzung Tabelle 26

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm], (lgE)
<u>137</u>	2.20 s 6H (Ar-CH_3) 3.17 s 6H (N-CH_3) 3.25 s 4H (N-CH_2 -) 6.93 mc 8H (Ar-H) 7.45 mc 2H (8-H,9-H) ^a 7.96 mc 2H (7-H,10-H) ^a	1503 s 1406 s 1359 s	250 (4.57) 277 (4.60) 305 (4.44) 454 (4.30)
Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
<u>131a</u>	39.41 q (C-2,3) 48.34 m(t) (N-CH_3) 101.17 s (C-5,12) 126.88 d (C-7,10)	128.00 d (C-8,9) 141.03 s (C-6a,10a) ^b 142.36 s (C-5a,11a) ^b 142.51 s (C-4a,12a) ^b	
<u>131b</u>	20.35 q (Ar-CH_3) 39.59 q (C-2,3) 48.74 m(t) (N-CH_3) 101.65 d (C-5,12) 126.94 d (C-7,10)	137.63 s (C-8,9) 140.18 s (C-6a,10a) ^b 141.87 s (C-5a,11a) ^b 142.06 s (C-4a,12a) ^b	
<u>133</u>	43.34 q (N-CH_3) 48.46 m(t) (C-2,3) 108.19 s (C-5,12) 128.82 d (C-7,11)	129.27 d (C-8,9) 139.97 s (C-6a,10a) ^b 142.06 s (C-5a,11a) ^b 146.66 s (C-4a,12a) ^b	
		^a = AA'BB'-Signal (s. Text) ^b = Zuordnung nicht gesichert	

3.3.2 ^{13}C -NMR-Spektren

Obwohl die Signale für C-7 bis C-10 in den ^{13}C -NMR-Spektren von 131a, 131b und 133 nahe beieinander liegen, können sie anhand der Spektren von 131a und 131b eindeutig zugeordnet werden.

Das Dublett für C-8 und C-9 im ^{13}C -NMR-Spektrum von 131a wird bei 131b zum Singulett und erfährt durch den α -Effekt der Methylgruppen eine Tieffeldverschiebung um fast 10 ppm. Die restlichen Signale, insbesondere das von C-7 und C-10 bei 126.88 ppm, erfahren nur geringe Veränderungen.

Analog kann das Signal für C-5 und C-12 anhand der ^{13}C -NMR-Spektren von 131 und 133 eindeutig zugeordnet werden. Dieses Signal hat die geringste chemische Verschiebung aller Ringkohlenstoffatomsignale, das heißt, an C-5 und C-12 befindet sich wohl die größte negative Ladungsdichte.

Die Zuordnung der Signale der restlichen Ringkohlenstoffatome ist nicht gesichert.

3.3.3 UV/VIS-Spektren

Die UV/VIS-Spektren von 131a, 131b und auch von 132, 133, 136 und 137 sind einander sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich auch nur wenig vom Spektrum des 2,3-Bis-(dimethylamino)-phenazins 117b¹³⁷. Insbesondere haben die Substituenten an C-5 und C-12 nur wenig Einfluß auf die Lage und Intensität der Banden. Nur 132 und 133 absorbieren etwas längerwellig als 131a. Alle Banden sind relativ intensiv und vermutlich π - π^* -Übergängen zuzuordnen. Die längstwellige Bande ist nach der Platt'schen Nomenklatur als $^1\text{L}_b$ -Bande zu bezeichnen¹³⁷. 131 kann als benzoanelliertes 100 betrachtet werden. Die Benzoanellierung bringt eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums um nur etwa 20 nm mit sich, also deutlich weniger als die zusätzliche

Doppelbindung in 110.

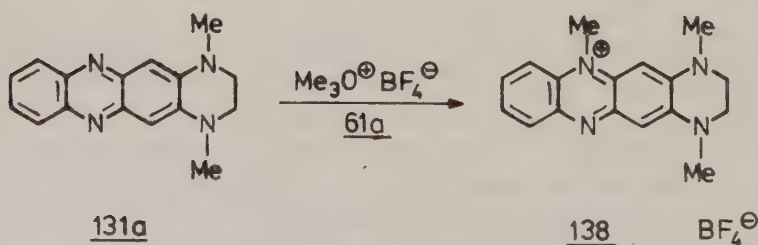
Das kürzestwellige Emissionsmaximum im Fluoreszenzspektrum von 131a liegt in Methylenchlorid bei 518 nm.

3.3.4 IR-Spektren

In den IR-Spektren sind im Gegensatz zu 117a¹³⁸ oberhalb von 1600 cm^{-1} keine intensiven Banden zu finden. Alle genannten Verbindungen besitzen drei charakteristische, intensive und scharfe Banden oberhalb von 1500, 1400 und 1350 cm^{-1} .

3.4 Alkylierung von 131a

Die Alkylierung von 131a liefert auch mit einem Überschuß von Trimethyloxoniumtetrafluoroborat 61a nur die Monoalkylverbindung 138.



Daß die Alkylierung am Azin- und nicht am Aminstickstoff stattgefunden hat, erkennt man unter anderem an der Lage des Methylgruppensignals im ^1H -NMR-Spektrum von 138 (spektroskopische Daten s. Tab. 27). Mit 4.46 ppm erscheint dieses Signal bei relativ tiefem Feld, ähnlich wie zum Beispiel

das entsprechende Signal bei 108. Die Signale der N-Methylprotonen bei dem N-methylierten Chinon 62b liegen unterhalb von 4 ppm. Bei 130a hat das entsprechende Signal eine chemische Verschiebung von 4.54 ppm.

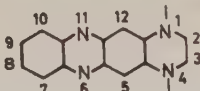
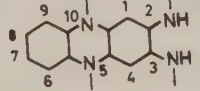
Da von 130 keine spektroskopischen Daten veröffentlicht sind, wurden entsprechende Daten auch in Tabelle 27 mit aufgenommen. Die Protonen 5-H und 12-H gaben im ^1H -NMR-Spektrum von 138 zu zwei getrennten Singulettis Anlaß. Für 7-H bis 10-H findet man ein unregelmäßiges Multiplett. das entsprechende Signal bei 130a ist noch als AA'BB'-Signal zu erkennen, die beiden Teilspektren sind jedoch im Vergleich zum Spektrum von 131a nahe zusammengerückt ($\nu\delta = 19 \text{ Hz}$). Einen ähnlichen Effekt zeigt auch protoniertes Phenazin¹³⁹.

Das längstwellige Absorptionsmaximum im UV/VIS-Spektrum von 138 liegt bei 504 nm, das von 131a bei 458 nm. 138 kann als benzoanelliertes 107 betrachtet werden. Die Benzoanellierung bewirkt hier eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums um etwa 30 nm.

Tabelle 27: Spektroskopische Daten von 130 und 138

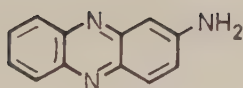
Verb.	^1H -NMR (CF_3COOH) $\delta [\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu [\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}], (\lg \epsilon)$
<u>138</u>	3.57 s 3H } (N-CH ₃) 3.68 s 3H } 4.08 s 4H (N-CH ₂ -) 4.46 s 3H (⁺ N-CH ₃) 6.88 s 1H } (5-H, 12-H) 6.98 s 1H } 7.98 mc 4H (7-H-10-H)	1550 s 1360 m 1084 s	222 (3.92) 276 (4.61) 360 (3.23) 458, s (4.22) 479 (4.39) 504 (4.30)

Fortsetzung Tabelle 27

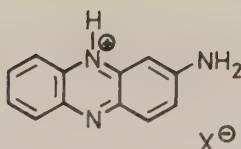
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH) $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}], (1\text{g}\epsilon)$
<u>130a</u>	3.41 s 3H } (N-CH ₃) 3.49 s 3H } 4.54 s 6H (N-CH ₃ ⁺) 6.83 s 2H (4-H, 11-H) 7.95 mc 2H (6-H, 9-H) 8.19 mc 2H (7-H, 8-H)	1621 s 1589 s 1545 s 1516 s	260 (4.59) 277 (4.61) 396, s (3.43) 485 (4.53) 510 (4.75)
 			

An der pH-Abhängigkeit der UV/VIS-Spektren von Aminophenazinen¹⁴⁰ erkennt man, daß diese Verbindungen in mehreren Stufen protoniert werden können. Die erste Protonierung erfolgt relativ leicht, die weitere Protonierung ist schwerer zu erreichen^{140a}. Die UV/VIS-Spektren von protoniertem Diaminophenazin 117a und 2-Aminophenazin 139 sind sehr ähnlich. Daher wird 117a vermutlich zuerst am Aminstickstoff protoniert¹⁴¹. Erst die zweite Protonierung findet am Ringstickstoff statt¹⁴¹. Bei anderen Aminophenazinen scheint aber auch Erstprotonierung am Ringstickstoff zu sein^{137,140}.

Das UV/VIS-Spektrum von 138 gleicht eher dem des protonierten 2-Aminophenazins 140 (λ_{max} 517 (3.99)¹⁴¹) als dem von 139 (λ_{max} 488 (3.8)¹⁴¹). Dies spricht ebenfalls dafür, daß 138, wie in der Formel angegeben, am Azinstickstoff alkyliert ist.



139

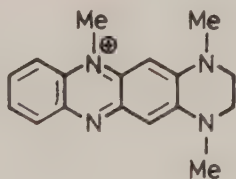


140

Das Cyclovoltammogramm von 138 weist einen reversiblen Übergang bei -0.58 V (in DMF vs Ag/Ag^+) auf. 138 ist also viel schwerer zu reduzieren als 108 (-0.12 V in DMF). Eine Oxidation von 138 findet erst oberhalb von $+1.3$ V statt. In diesem Bereich sind nur irreversible Übergänge zu sehen.

3.5 TCNQ-Salz 141

Die Umsetzung von 138 mit LiTCNQ liefert 141 in Form dunkelgrüner, metallisch glänzender Nadelchen.



141

TCNQ^-

Nach der Lage der Cyanbande im IR-Spektrum von 141 (spektroskopische Daten s. Tab. 28) ist 141 wie 116 als ein Salz zu betrachten.

Tabelle 28: Spektroskopische Daten von 141

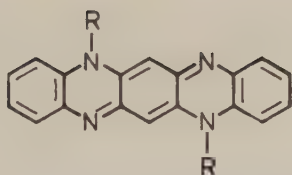
IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$, (lg ϵ)					
2178 s	233	(4.24)	436	(4.47)	695	(3.88)
2154 m	276	(4.74)	480	(4.49)	727, s	(4.18)
1545 s	371, s	(4.30)	507	(4.39)	742	(4.37)
1359 s	395	(4.43)	651, s	(3.64)	760	(4.30)
	405	(4.44)	665	(3.82)	823	(4.42)
	421	(4.52)	679	(3.90)	842	(4.58)

Das Verhältnis der Banden im UV/VIS-Spektrum von 141 $\epsilon_{842}/\epsilon_{395}$ hat einen Wert von 1.15. Dieser Wert liegt zwischen denen der TCNQ-Salze 115 und 116.

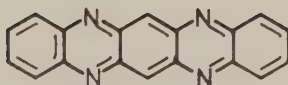
4. Stabile Benzoldikationen mit Fluorindingerüst

4.1 Allgemeines

Als "Fluorindine" werden 5,12-Dihydrochinoxalino[2,3-b]-phenazine 34 bezeichnet. Die dehydrierte Stammverbindung, das Phenazinazin 142, wurde nur einmal als gelber Festkörper beschrieben¹⁴². Die angegebene Herstellungsvorschrift konnte allerdings nicht nachgearbeitet werden¹⁴³ und für 142 sollte man auch eine tiefere als die beobachtete Farbe erwarten¹⁴³.

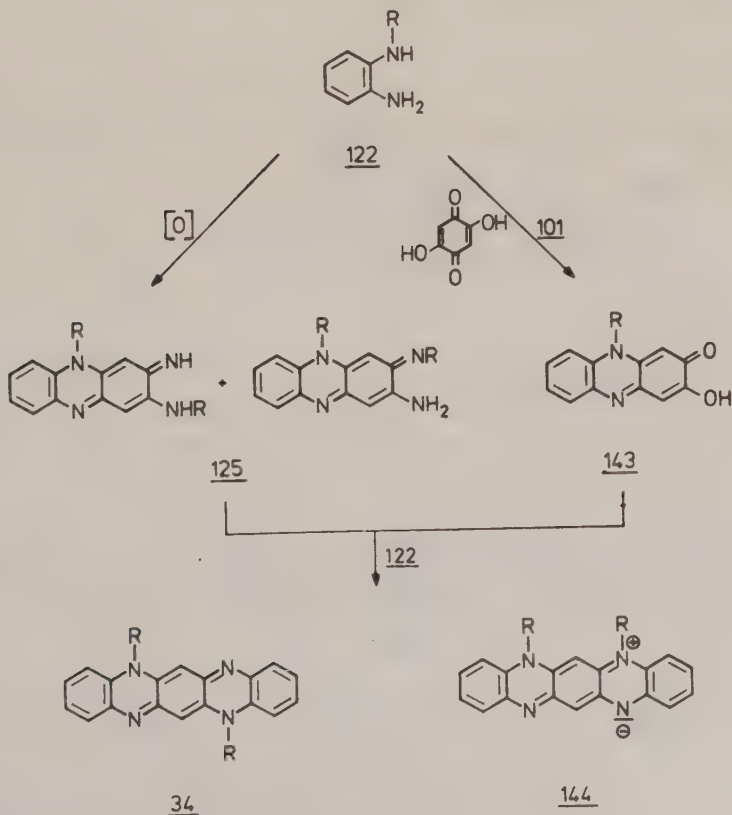


34

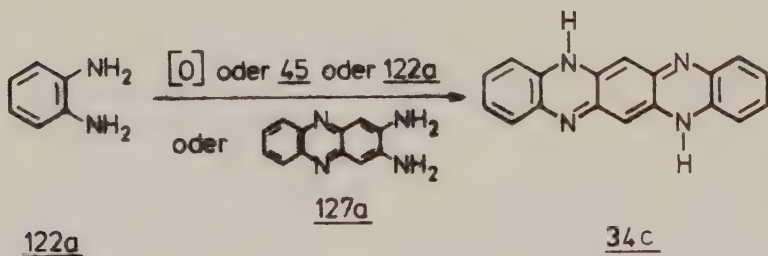


142

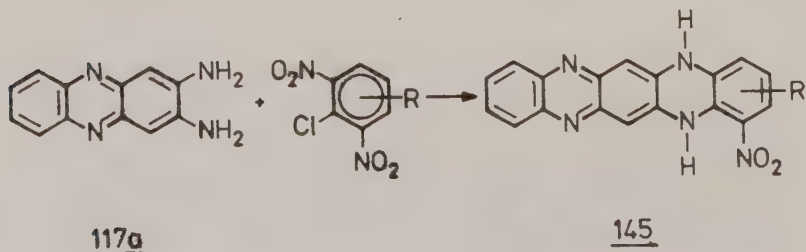
Fluorindine können auf verschiedene Weise hergestellt werden^{123d}. Substituierte Fluorindine 34 entstehen bei der Um-



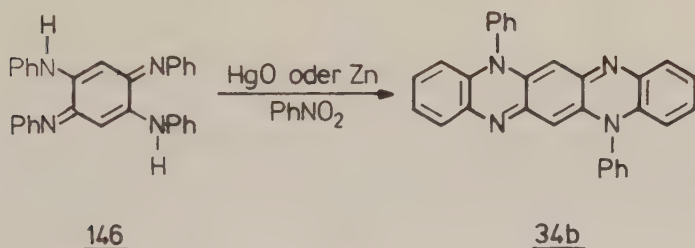
setzung von o-Phenylendiaminen 122 mit 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon (101) oder bei der Oxidation von 122. Bei beiden Reaktionen können die Zwischenprodukte 143 beziehungsweise die schon erwähnten Aminoaposafranine 125 isoliert werden. Neben den 5,12-disubstituierten Fluorindinen 34 entstehen bei diesen Reaktionen auch die 5,7-disubstituierten Isofluorindine 144^{44b,144}, die als Zwitterionen formuliert werden müssen. Das unsubstituierte Fluorindin 34c kann unter anderem durch Umsetzung von o-Phenylendiamin 122a mit p-Benzochinon 53¹⁴⁵ oder 4,5-Dimethoxy-o-benzochinon 45¹⁴⁶ hergestellt werden. Sowohl die Reaktion von 2,3-Diaminophenazin 117a mit o-Phenylendiamin 122a, als auch die Oxidation von 122a liefern 34c.



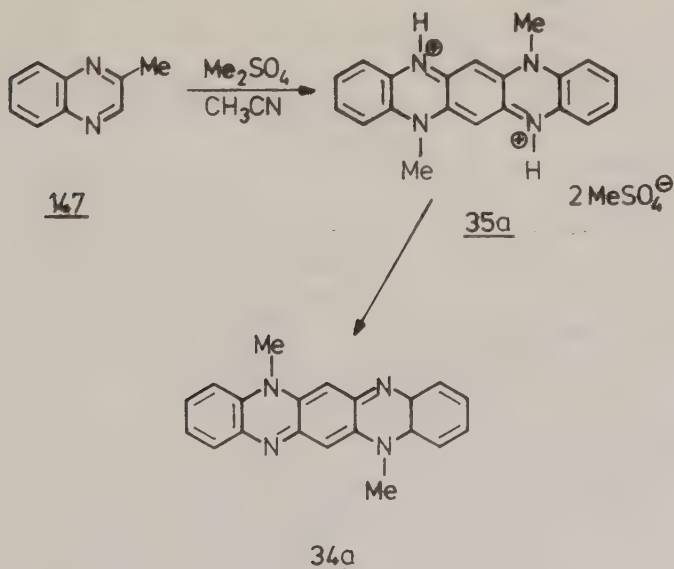
In einer neueren Veröffentlichung beschrieben indische Autoren¹⁴⁷ die Herstellung eines 5,14-Dihydrofluorindins 145. Sie diskutierten nicht, ob das 5,12-Isomere gebildet wurde.



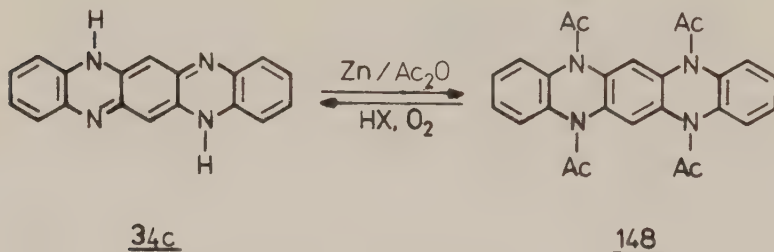
Diphenylfluorindin 34b wurde auch durch Oxidation von Azophenin 146 hergestellt^{148,149}.



Die Reaktion von 2-Methylchinoxalin (147) mit Dimethylsulfat in Acetonitril führt zunächst zum diprotonierten Fluorindin 35a, das zum Dimethylfluorindin 34a deprotoniert werden kann¹⁵⁰.



Durch reduktive Acetylierung von 34c entsteht die Tetraacetylverbindung 148, die in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist und unter Einwirkung von Mineralsäuren und Luftsauerstoff wieder zu 34c zurückreagiert¹⁴³.



Die Nitrierung von Fluorindinderivaten ist beschrieben worden¹⁵¹; die Struktur des Nitrierungsprodukts ist allerdings nicht genau bekannt. Die Sulfonierung von 34c findet an C-2 und C-9 statt. Das Sulfonierungsprodukt ist von pharmakologischem Interesse¹⁵².

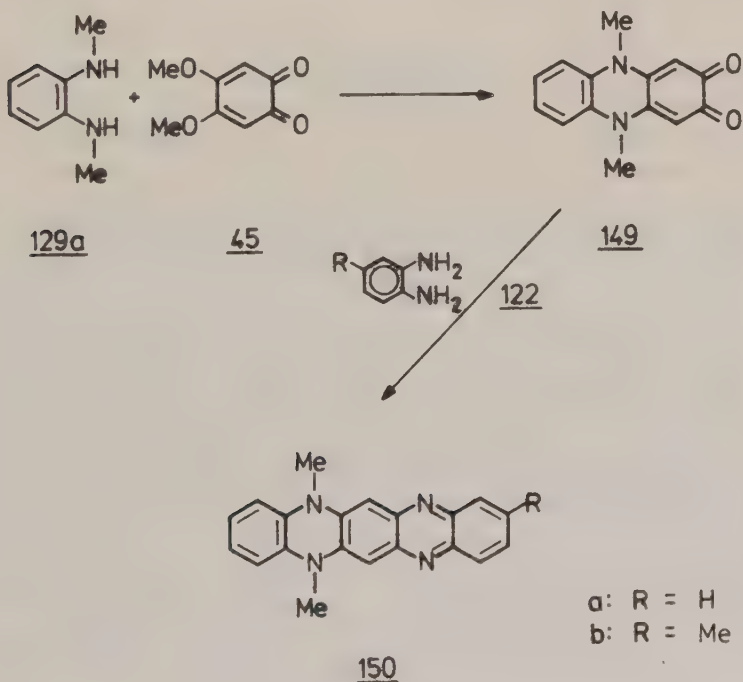
Auch Chinone des Fluorindintyps sind bekannt^{123d,143,153}.

Die Fluorindine 34 und Isofluorindine 144 sind im allgemeinen farbige Verbindungen mit hohen Schmelzpunkten und geringer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, und sie zeigen in Lösung eine rote Fluoreszenz. Sie werden mit Mineralsäuren zu leichter löslichen tieffarbigen Salzen protoniert. Protonierte und alkylierte Fluorindine wurden schon in der Einleitung erwähnt.

4.2 Neue Chinoxalino[2,3-b]phenazinderivate

4.2.1 Synthese

Analog der Herstellung von 46³⁹ läßt sich N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin 129a mit Dimethoxy-o-benzochinon 45 zu dem neuen o-Chinon 149 umsetzen. 149 fällt als rotbraunes Pulver an, das sich an Luft langsam graubraun färbt. Nach Umkristallisieren aus Nitromethan entstehen prächtige grüne, metallisch glänzende Nadeln, deren Farbe sich durch Luft-einwirkung nicht mehr verändert.

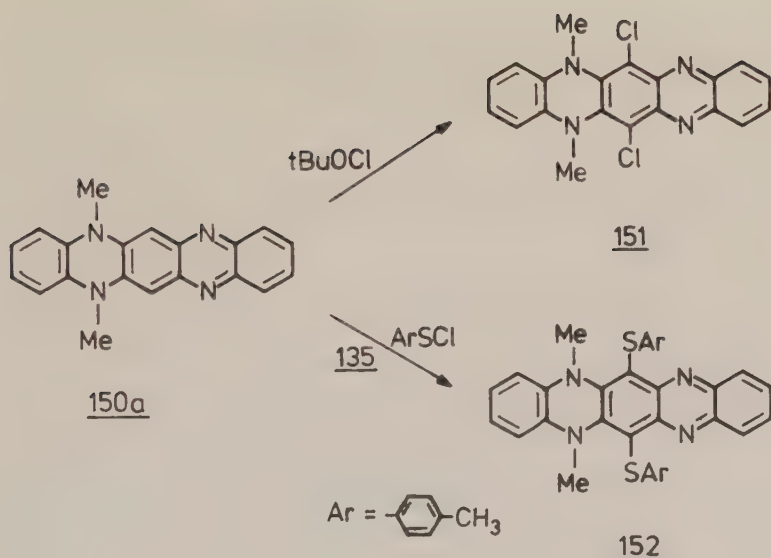


Durch Kondensation von 149 mit o-Phenylendiaminen 122 in Eisessig entstehen die neuen 5,14-Dimethyl-chinoxalino-[2,3-b]phenazine 150a und 150b. Beide Verbindungen sind ganz im Gegensatz zu dem 5,12-Dimethylisomeren 34a in vielen organischen Lösungsmitteln, besonders in Methylenchlorid gut löslich. Wie auch die Fluorindine fluoreszieren sie in Lösung orangerot.

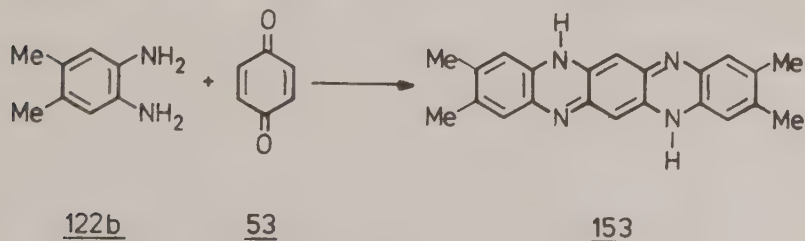
Als Reinigungsmethode für die Rohprodukte hat sich die Heißextraktion mit Cyclohexan bewährt. Die meisten Verunreinigungen sind in heißem Cyclohexan schlecht löslich. 150a und 150b fallen in Form roter Blättchen oder Nadelchen mit grünem Oberflächenglanz aus.

Wie schon das Pyrazinophenazin 131a läßt sich auch 150a elektrophil substituieren. Sofort nach Zugabe des Elektrophils entstehen tiefblaue Lösungen, deren Farbe bei Basenzugabe wieder nach rot umschlägt. Allerdings verläuft die elektrophile Substitution an 150a weniger glatt als an 131a. So konnten bei der Umsetzung mit Brom keine eindeutigen Ergebnisse und keine analysenreine Produkte erhalten werden.

Mit t-Butylhypochlorit und p-Tolylsulphenylchlorid 135 entstanden jedoch - wie die spektroskopischen Daten eindeutig belegen - die 6,13-disubstituierten Verbindungen 151 und 152. 151 und 152 besitzen ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie 150, fluoreszieren jedoch bei weitem nicht so stark. Auch bei den Pyrazinophenazinderivaten 132, 133, 136 und 137 war die Fluoreszenz schwächer als bei der unsubstituierten Verbindung 131a. 151 und 152 lassen sich aus Toluol umkristallisieren und fallen in Form roter Nadeln an.



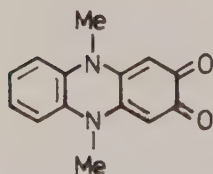
Wie erwähnt, sind die 5,12-disubstituierten Fluorindine 34 recht schwer löslich. Durch Einfügen von Alkylgruppen sollte sich die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verbessern. Die Reaktion von 4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin 122b mit p-Benzochinon 53 liefert das Tetramethylfluorindin 153 in wesentlich besserer Ausbeute als das analog hergestellte 34a. Entgegen der Erwartung ist 153 jedoch noch schlechter löslich als 34a. Das Dihydrochlorid von 153 läßt sich umkristallisieren und liefert bessere Analysenwerte als die Neutralverbindung 153.



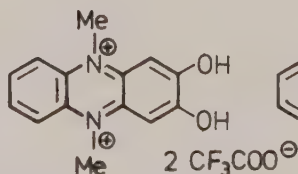
Die spektroskopischen Daten von 153 werden zusammen mit den Fluorindindikationen 35 in 4.3.2 diskutiert.

4.2.2 Diskussion der spektroskopischen Daten des o-Chinons 149

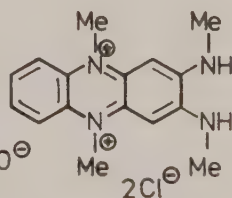
149, das Benzoanalogon von 46, ist in organischen Lösungsmitteln und auch in Wasser schlecht löslich. So konnte in Dimethylformanid nur ein qualitatives UV/VIS-Spektrum erhalten werden. Für die Aufnahme des ^1H -NMR-Spektrums von 149 (spektroskop. Daten s. Tab. 29) mußte Trifluoressigsäure verwendet werden. In Trifluoressigsäure löst sich 149 mit rotvioletter Farbe. 149 wird dabei vermutlich protoniert, eventuell liegt sogar das Dikation 154 vor. Dafür spricht, daß die Signale der N-Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum von 149 etwa im Bereich der entsprechenden Signale von 130a kommen. Die vier Protonen 6-H bis 9-H geben zu einem AA'BB'-Signal Anlaß. Dieses Signal ist allerdings schlecht aufgelöst. Daher konnten keine Kopplungskonstanten bestimmt werden. Anders als bei 130a sind die Signale der Protonen 1-H und 4-H nur wenig gegenüber den Signale von 6-H bis 9-H verschoben.



149

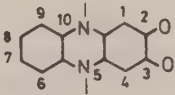


154



130a

Tabelle 29: Spektroskopische Daten von 149

$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH) $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (DMF) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$, qualitat.
4.74 s 6H (N-CH ₃)	1587 s	257
7.65 s 2H (1-H, 4-H)	1532 s	275, s
8.25 mc 4H (6-H, 9-H)		431, s
		454
		480, s
		

Ungewöhnlich ist die Lage der Carbonylschwingung im IR-Spektrum von 149. Schon bei 46 nimmt die Carbonylbande mit 1600 cm^{-1} eine ungewöhnlich tiefe Lage ein³⁹. Bei 149 liegt sie sogar bei 1587 cm^{-1} .

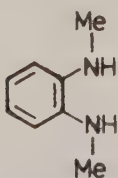
4.2.3 Diskussion der spektroskopischen Daten der neuen 5,14-Dimethyl-5,14-dihydrochinoxalinophenazine 150, 151 und 152

4.2.3.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

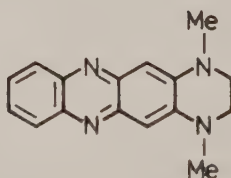
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 150a in Deuterochloroform (spektroskopische Daten s. Tab. 30) besteht aus zwei AA'BB'- und zwei Singulett-Signalen. Die beiden Singulett-Signale sind den N-

Methylprotonen und 6-H und 13-H zuzuordnen. 150a besitzt die gleichen Strukturelemente wie 131a, nur ist in 150a die Ethylenbrücke durch einen Benzolring ersetzt. Die Signale der N-Methylprotonen und von 8-H bis 11-H bei 150a liegen im gleichen Bereich wie die entsprechenden Signale bei 131a. Die Protonen 1-H bis 4-H geben im ^1H -NMR-Spektrum von 150a zu einem AA'BB'-Signal Anlaß, das eine geringere Aufspaltung zwischen den AA'- und BB'-Teilspektren besitzt als das AA'BB'-Signal für 8-H bis 11-H, und um etwa 1 ppm bei höherem Feld liegt als dieses Signal. Signalform und -lage ähneln denen von NN'-Dimethyl-o-phenylendiamin 129a (s. Tab. 30).

Das Signal für 1-H bis 4-H überlappt mit dem Singulett für 5-H und 13-H; daher konnten die Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden. Die Kopplungskonstanten für 8-H bis 11-H betragen: $J_{AA'} = 1.0 \text{ Hz}$, $J_{BB'} = 6.1 \text{ Hz}$, $J_{AB} = 8.4 \text{ Hz}$ und $J_{A'B'} = 0.8 \text{ Hz}$. Sie liegen damit im gleichen Bereich wie die Kopplungskonstanten bei 131a. Auch 151 und 152 liefern ähnliche Werte.



129a



131a

Bei 150b geben 1-H, 3-H und 4-H zu einem schlecht aufgelösten AA'B-Signal Anlaß. Sonst finden sich keine Unterschiede zu 150a.

Die Substituenten in 151 und 152 bewirken eine Tieffeldverschiebung aller Signale in den ^1H -NMR-Spektren gegenüber

denen von 150. Dieser Effekt ist bei 151 stärker als bei 152. In den Spektren von 151 und 152 fehlen Signale für 6-H und 13-H, während die beiden AA'BB'-Signale von 150a erhalten bleiben. Dies beweist die Annahme, daß 151 an C-6 und C-13 substituiert sind. Im ^1H -NMR-Spektrum von 152 überlappen die Signale von 1-H bis 4-H mit den Signalen der aromatischen Protonen des Substituenten.

4.2.3.2 ^{13}C -NMR-Spektrum von 150a

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 150a kann man sich, wie schon das ^1H -NMR-Spektrum aus den Spektren von 131a und 129a zusammengesetzt denken. Die Signale von 150a erscheinen mit einer Ausnahme um 1-4 ppm bei höherem Feld als die entsprechenden Signale von 131a und 129a. Die Zuordnung der Signale bei 118.94 und 110.34 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum von N,N'-Dimethylo-phenylendiamin (129a) ist nicht völlig gesichert. Die Inkrementberechnung^{99b} für die Signale der entsprechenden Kohlenstoffatome liefert Werte von 118.75 und 115.3 ppm.

Tabelle 30: Spektroskopische Daten von 150 - 152 und 129a

Verb.	^1H -NMR (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm], (lg ϵ)
<u>150a</u>	3.22 s 6H (N- CH_3) 6.57 s } (6-H, 13-H) 6.66 mc } 6H (1-H-4-H) ^a 7.40 mc 2H (9-H, 10-H) ^a 7.77 mc 2H (8-H, 11-H) ^a	1561 m 1525 m 1465 s	274 (5.09) 308 (4.02) 320 (3.99) 504 (4.55)

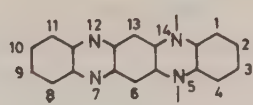
Fortsetzung Tabelle 30

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm], (lg ϵ)
<u>150b</u>	2.47 s 3H (Ar- CH_3) 3.22 s 6H (N- CH_3) 6.55 s } (6-H, 13-H) 6.63 mc } 6H (1-H - 4-H) ^a 7.56 mc 3H (8-H, 10-H, 11-H)	1561 m 1523 m 1466 s	279 (5.03) 310 (3.91) 321, s (3.88) 505 (4.51)
<u>151</u>	3.72 s 6H (N- CH_3) 6.84 mc 4H (1-H - 4-H) 7.58 mc 2H (9-H, 10-H) ^a 8.08 mc 2H (8-H, 11-H) ^a	1550 m 1505 s 1474 s 1437 s	229 (4.30) 282 (5.03) 318 (3.95) 335, s (3.77) 520 (4.40)
<u>152</u>	2.18 s 6H (Ar- CH_3) 3.59 s 6H (N- CH_3) 6.41 mc 2H (Ar-H) 6.93 mc 10H (Ar-H, 1-H - 4-H) 7.46 mc 2H (9-H, 10-H) ^a 7.92 mc 2H (8-H, 11-H) ^a	1490 m 1470 m 1396 s 1373 m	253 (4.65) 281 (4.78) 325, s (4.20) 517 (4.43)
<u>129a</u>	2.82 s 6H (N- CH_3) 3.23 s 2H (N-H) 6.23 mc 4H (1-H - 4-H)		
^a AA'BB'-Signal (s. Text)			

Fortsetzung Tabelle 30

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]			
<u>150a</u>	33.32 q (N-CH_3)	128.00 d (C-9,10) ^b		
	102.68 s (C-6,13)	133.51 s (C-4a,14a) ^b		
	112.71 d (C-1,4)	141.84 s (C-7a,11a) ^b		
	122.46 d (C-2,3) ^b	142.24 s (C-6a,12a) ^b		
	127.79 d (C-8,11) ^b	144.75 s (C-5a,13a) ^b		
<u>129a</u>	30.93 q (N-CH_3)	118.94 d (C-4,5) ^b		
	110.34 d (C-3,6) ^b	138.27 s (C-1,2)		

^b Zuordnung nicht gesichert



4.2.3.3 UV/VIS-Spektren

Die UV/VIS-Spektren von 150a und 150b sind fast identisch; besonders auffallend sind darin eine sehr intensive Bande bei 275 nm und die längstwellige, weniger intensive Bande bei 505 nm. Das kürzestwellige Emissionsmaximum der Fluoreszenz von 150a liegt bei 573 nm.

Die PPP-Rechnung¹⁵⁴ von 150a liefert Ergebnisse, die sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen (s.

Abb. 11). Nach dieser Rechnung ist die längstwellige Bande dem HOMO-LUMO-Übergang zuzuordnen und entspricht einem intramolekularen Charge-transfer vom Phenylendiamin- in den Phenazinteil von 150a (vgl. Abb. 12).

Abbildung 11: UV/VIS-Spektrum von 150a, 151 und 152

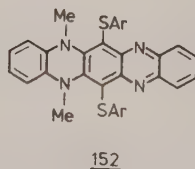
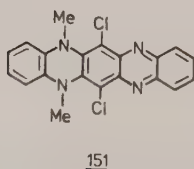
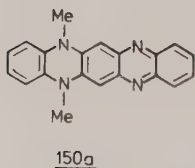
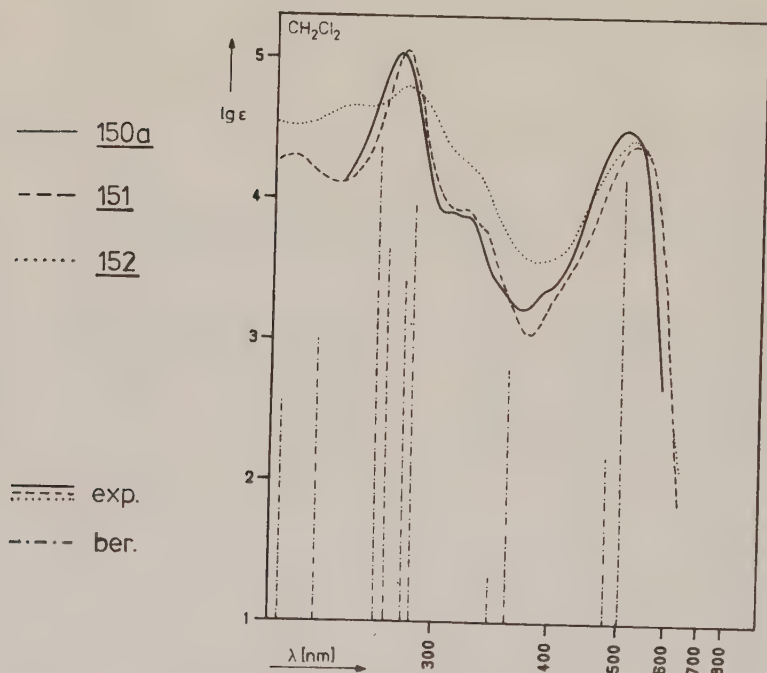
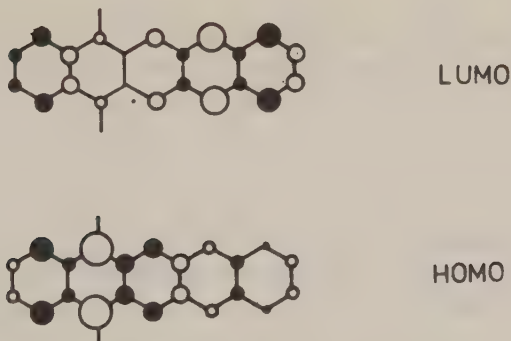


Abbildung 12: HOMO und LUMO von 150a (PPP)



Das UV/VIS-Spektrum von 150a ähnelt dem des um eine Benzogruppe ärmeren 131a. Das längstwellige Absorptionsmaximum von 150a ist gegenüber dem von 131a um etwa 50 nm bathochrom verschoben. Die Substituenten in 151 und 152 haben auf die UV/VIS-Spektren nur geringen Einfluß. Das längstwellige Absorptionsmaximum von 151 und 152 unterscheidet sich von dem von 150a nur um etwa 10 nm. Dieser geringe Unterschied ist auch zu erwarten, da die Koeffizienten an C-6 und C-13 in HOMO und LUMO von 150a etwa gleich groß sind.

Die isomeren 5,12-disubstituierten Fluorindine absorbieren bei größeren Wellenlängen als die 5,14-disubstituierten Verbindungen 150 - 152. Das längstwellige Absorptionsmaximum des Dimethylfluorindins 34a wird mit 562 nm angegeben¹⁵⁰.

4.3 Alkylierte Chinoxalinophenazine

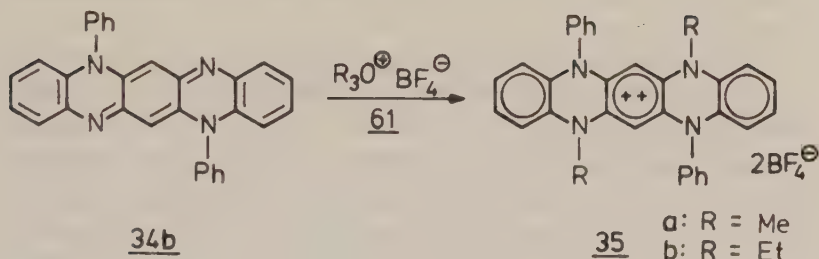
4.3.1 Synthese

Durch doppelte Alkylierung an den unsubstituierten Stickstoffatomen sollte man sowohl von den 5,12-, als auch von den 5,14-Isomeren 34 und 150 zu den Dikationen 35 kommen, die man als Benzoldikationen auffassen kann.

150a lieferte, auch mit einem Überschuß an Trimethyloxonium-tetrafluoroborat 61a kein analysenreines Dikationsalz. Löst man 150a in Nitromethan und gibt eine Lösung von 61a in Nitromethan zu, tritt sofort eine tiefblaue Färbung auf. Nach kurzer Zeit fällt ein grüner, metallisch glänzender Festkörper aus, dessen spektroskopische Daten darauf hindeuten, daß ein Gemisch aus mono- und dimethyliertem Produkt gebildet worden war. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und -dauer oder ein Wechsel des Lösungs- und des Alkylierungsmittels lieferten kein sauberes Dikationsalz. Bei 152 konnte, vermutlich aus sterischen Gründen, nur ein protoniertes Produkt isoliert werden. Es fand keine Alkylierung statt.

Diphenylfluorindin 34b liefert jedoch das dialkylierte Benzoldikationenderivat 35a. Wichtig ist die Verwendung eines trockenen Lösungsmittels und von Trialkyloxoniumsalzen 61, die möglichst wenig Tetrafluoroborsäure als Verunreinigung enthalten. Bei einigen Ansätzen wurde nur Monoalkylierungsprodukt isoliert, das sich nicht weiter umsetzen ließ. Mit den Methylierungsmitteln 61a gelingt die Dialkylierung durch mehrtägiges Rühren bei Raumtemperatur in Nitromethan. Erhöhte Temperatur scheint nicht günstig zu sein. Die Ethylierung von 34b mit 61b geht viel langsamer als die Methylierung^{44b}. Mit Nitromethan wurden hier keine brauchbaren Resultate erreicht. Anscheinend reagiert 61b schneller mit Nitromethan als mit 34b. Bei der Ethylierung von 34b mußte

Methylenchlorid verwendet werden.



35a und 35b sind an der Luft völlig stabil und nicht feuchtigkeitsempfindlich. Sie lösen sich in polaren organischen Lösungsmitteln und in Wasser mit tiefblauer Farbe, werden aber durch Basen entalkyliert. Sie können aus verdünntem Ethanol umkristallisiert werden und fallen dann in Form kleiner gefiederter Nadeln an, von denen der größere Teil grün metallisch glänzt, während der kleinere bei gleicher Kristallform bei 35a kupferrot, bei 35b dunkelrot metallisch glänzt. Da die IR-Spektren dieser beiden Formen identisch sind, handelt es sich bei diesem Farbspiel wohl nur um einen Oberflächeneffekt. In Lösung zeigen 35a und 35b eine orangefrote Fluoreszenz.

4.3.2 Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften von 35

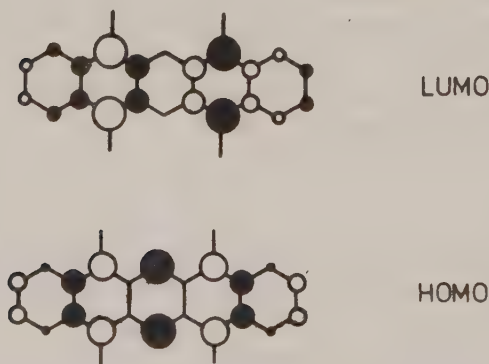
4.3.2.1 UV/VIS-Spektren

Besonders auffällig an den UV/VIS-Spektren von 35 (s. Abb. 14) ist das sehr intensive längstwellige Absorptionsmaximum bei etwa 640 nm (spektroskopische Daten s. Tab. 31). Es besitzt eine Extinktion über 150 000, ist relativ scharf und weist eine Schwingungsfineinstruktur auf. Der Abstand der

Banden bei 640, 585, 545 und 510 beträgt jeweils etwa 1400 cm^{-1} , liegt also im Bereich der IR-Gerüstschwingungen von 35.

Die Spektren von 35a und 35b sind fast identisch (s. Abb. 14) und werden durch eine PPP-Rechnung¹⁵⁴ sehr gut beschrieben. Nach dieser Rechnung ist das längstwellige Absorptionsmaximum auch hier dem HOMO-LUMO-Übergang zuzuordnen. Anders als bei 150 ändert sich bei diesem Übergang jedoch hauptsächlich die Elektronendichte im Kern des Moleküls (s. Abb. 13). Die Verteilung der Elektronendichte in 35 ähnelt der in Cyaninsalzen wie 114. Die beiden äußeren Benzolringe sind nur wenig beteiligt. Dennoch bewirken diese Benzolringe bei 35 eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums von 50 nm gegenüber dem des Dikations 112.

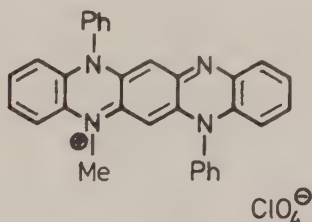
Abbildung 13: HOMO und LUMO (PPP) von 35



Die UV/VIS-Spektren von 34a und von 35a in Trifluoressigsäure sind einander sehr ähnlich. In Trifluoressigsäure muß 34a protoniert, eventuell diprotoniert vorliegen. Aber auch

die monoalkylierte Verbindung 155^{44b} zeigt ein sehr ähnliches Spektrum (s. Abb. 14). Da von 155 wenig spektroskopische Daten veröffentlicht sind, wurden die Daten als Vergleichsmöglichkeit in Tabelle 31 aufgenommen. Nach PPP¹⁵⁴ wäre für 155 ein bandenreicheres Spektrum zu erwarten. 155 zeigt in Dimethylformamid-Lösung keine zusätzlichen Banden.

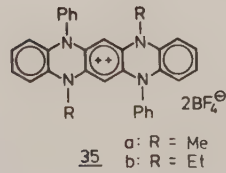
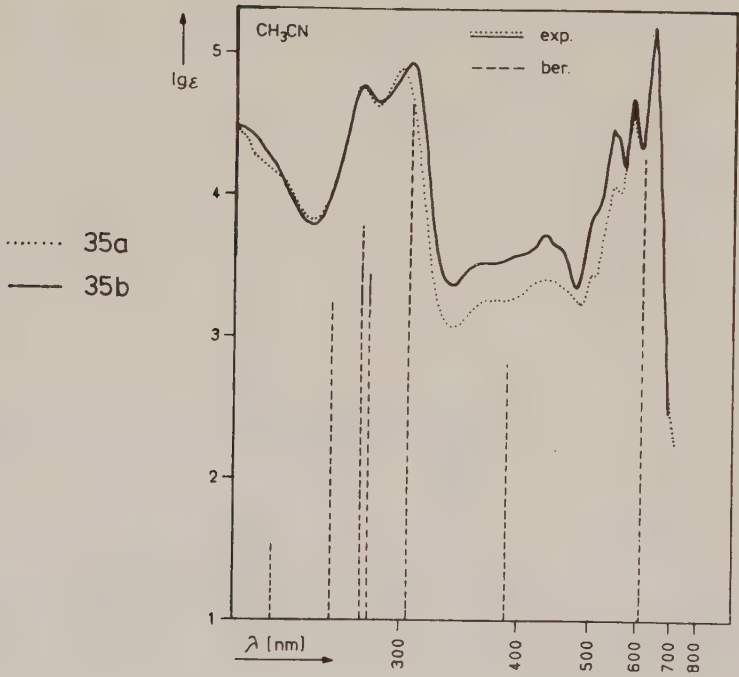
Das UV/VIS-Spektrum von 35a in Dimethylformamid weist einige zusätzliche langwellige Banden bis über 900 nm auf, die dem Radikalkation von 35a zuzuordnen sind (s. 4.4). Für das kürzestwellige Emissionsmaximum im Fluoreszenzspektrum von 35a findet man in Acetonitril einen Wert von 650 nm.



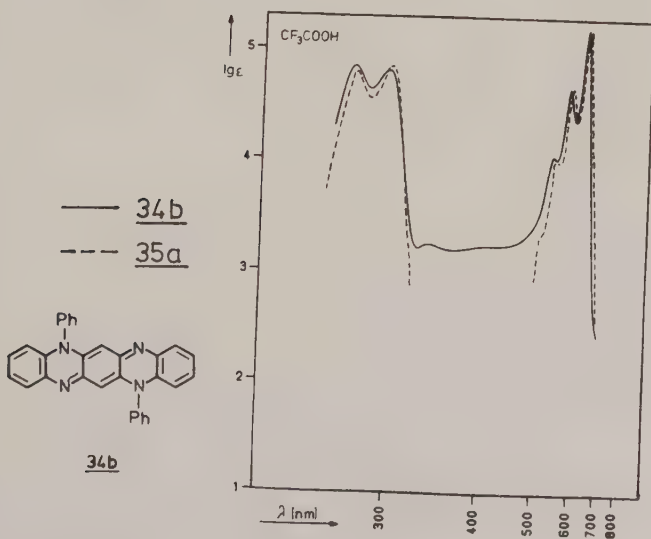
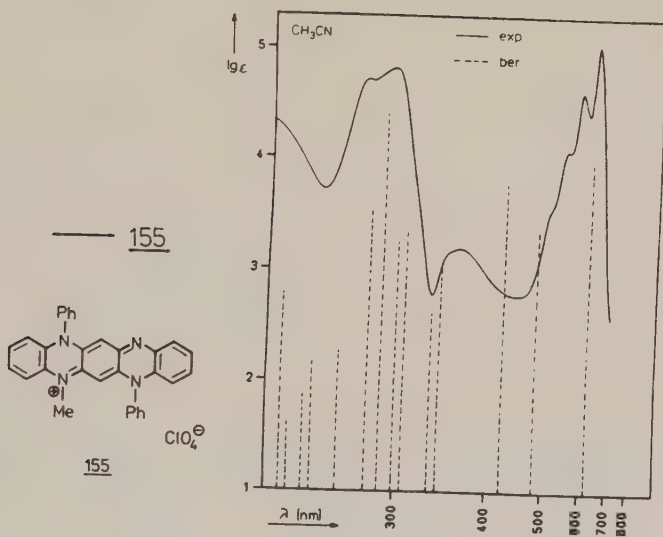
155

Für 153 ergibt sich im wesentlichen das gleiche UV/VIS-Spektrum wie für 35; in Acetonitril konnte allerdings wegen der geringen Löslichkeit von 153 nur ein qualitatives Spektrum erhalten werden.

Abbildung 14: UV/VIS-Spektren von 34, 35 und 155



Fortsetzung Abbildung 14



4.3.2.2 ^1H -NMR-Spektren

Die Löslichkeit von 35a und 35b ist nur in Trifluoressigsäure so groß, daß brauchbare NMR-Spektren erhalten werden. Die Signale der Phenylprotonen und der Fluorindinprotonen überlappen teilweise und verhindern die eindeutige Zuordnung aller Signale. Die Feinstruktur des Multipletts dieser Protonen ist nur schlecht aufgelöst. Deutlich abgesetzt von dem großen Multiplett bei etwa 7.6 ppm sind nur zwei Signale, die der Integration nach je zwei Protonen zuzuordnen sind. Das Singulett bei etwa 6.3 ppm stammt sehr wahrscheinlich von 6-H und 13-H, und liegt im gleichen Bereich wie das entsprechende Signal von 112. Das Multiplett bei 6.85 ppm ist vielleicht Teilspektrum eines AA'BB'-Signals, konnte aber nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Signale der N-Methylprotonen in den ^1H -NMR-Spektren von 35 liegen im gleichen Bereich wie die entsprechenden Signale von 112.

35a und 155 liefern in Trifluoressigsäure fast gleiche Spektren, die sich nur in der Intensität der N-Methylsignale deutlich unterscheiden. Ob 155 von Trifluoressigsäure zum Dikation protoniert wird, wurde nicht geklärt. Von 153 konnte aufgrund seiner geringen Löslichkeit kein brauchbares NMR-Spektrum erhalten werden.

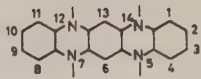
Tabelle 31: Spektroskopische Daten von 35, 153 und 155

Verb.	^1H -NMR (CF_3COOH) $\delta[\text{ppm}]$		IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	
<u>35a</u>	3.77	s	6H (N- CH_3)	1591 s 1258 s
	6.32	s	2H (6-H, 13-H)	1523 s 1084 s
	6.82	mc	2H	1484 s
	7.67	mc	16H } (Ar-H)	

Fortsetzung Tabelle 31

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH) $\delta[\text{ppm}]$				IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$
<u>35b</u>	1.34	t	6H	($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)	1583 s
	4.28	q	4H	($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)	1476 s
	6.22	s	2H	(6-H, 13-H)	1256 s
	6.90	mc	2H	} (Ar-H)	1248 m
	7.65	mc	16H		1084 s
<u>153</u>					1578 m
					1523 s
					1478 s
<u>155</u>	3.80	s	3H	(N-CH_3)	1604 m
	6.35	s	2H	(6-H, 13-H)	1572 m
	6.82	mc	2H	} (Ar-H)	1510 s
	7.72	mc	16H		1475 s
					1244 s
					1084 s
Verb.	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$, (lg ϵ)			Verb.	UV/VIS (CF_3COOH) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$, (lg ϵ)
<u>35a</u>	275 (4.74)	542 (4.06)		<u>35a</u>	272 (4.79)
	300 (4.87)	586 (4.66)			299 (4.84)
	430 (3.40)	639 (5.15)			541 (4.01)
					585 (4.68)
<u>35b</u>	220 (4.48)	508 (3.86)			638 (5.21)
	277 (4.77)	544 (4.47)			
	301 (4.87)	587 (4.68)			
	430 (3.72)	641 (5.19)			

Fortsetzung Tabelle 31

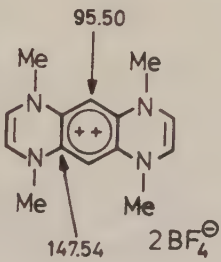
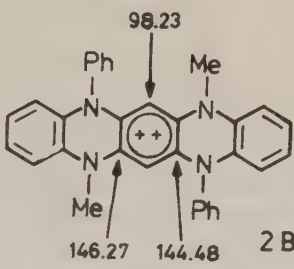
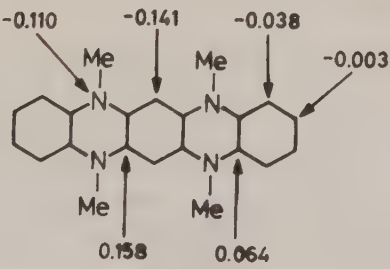
Verb.	UV/VIS (CH ₃ CN) $\lambda_{\max}$ [nm], qualit.		Verb.	UV/VIS (CH ₃ CN) $\lambda_{\max}$ [nm], (lg ϵ)		
<u>153</u>	352, s	517	<u>155</u>	274 (4.72)	542 (4.08)	
	428, s	548		294 (4.82)	584 (4.62)	
	440, s	597		360 (3.19)	635 (5.05)	
	452	651		510 (3.57)		
Verb.	¹³ C-NMR (CF ₃ COOD) δ [ppm]					
<u>35a</u>	37.71 q (N-CH ₃)	133.67 s a				
	98.23 d (C-6, 13)	134.15 d a				
	118.88 d a	134.48 s a				
	121.25 d a	137.06 s a				
	128.58 d a	144.96 s a				
	132.12 d a	146.27 s a				
	132.70 d a					
				a nicht zuzuordnen		

4.3.2.3 ¹³C-NMR-Spektrum von 35a

Durch die beiden Phenylgruppen und die unsymmetrische Substitution erhält man im ¹³C-NMR-Spektrum von 35a insgesamt 13 Signale. Die eindeutige Zuordnung aller Signale ist wegen der großen Zahl nahe beieinander liegender Peaks unmöglich. Sicher ist nur der Wert der chemischen Verschiebung der N-Methylgruppen und für C-6 und C-13 (s. Tab. 31 und 32). Als relativ sicher kann die Zuordnung der Signale für C-5a, C-6a, C-12a und C-13a gelten, wie sie in Tabelle

32 getroffen wurde.

Tabelle 32: ^{13}C -NMR-Werte für 112 und 35a $\delta[\text{ppm}]$ und HMO-Ladungsdichten für 35d

 <u>112</u>	 <u>35a</u>
 <u>35d</u>	

Die ^{13}C -NMR-Werte der Fluorindinkohlenstoffatome, die zugeordnet werden konnten, korrelieren gut mit den nach HMO bestimmten Ladungsdichten (s. Tab. 32) an diesen Kohlenstoffatomen. Wie man sieht, konzentriert sich die Ladung im Bereich des mittleren Benzolrings. Die beiden äußeren Benzolringe tragen fast keine Ladung. An den Kohlenstoffatomen C-5a, C-6a, C-12a und C-13a befindet sich sogar eine höhere positive Ladungsdichte als an den entsprechenden C-Atomen

von 112. Die Betrachtung von 35a und 35b als Benzoldikation erscheint also als angemessen.

4.3.3 Leitfähigkeitsmessung von 35b

Von 35b wurde die Leitfähigkeit nach der Zweielektrodenmethode bei einem Druck von 1800 kp cm^{-2} zu $1.2 \cdot 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ bestimmt*. Auch wenn man berücksichtigt, daß man an Einkristallen meist 100mal höhere Werte als an Pulvern mißt, ist dieser Wert recht klein. Dies liegt wohl daran, daß 35b im Singulettgrundzustand mit gefülltem Valenzband vorliegt.

4.4 Redoxverhalten von 35, Isolierung des Radikalkations 156

4.4.1 Elektrochemisches Verhalten von 35 und 155

In den Cyclovoltammogrammen von 35a und 35b sieht man jeweils zwei deutlich getrennte, reversible Übergänge (s. Abb. 15) zum Radikalkation 156 und zur Neutralverbindung 157. Reduktion von 35a zu 157 und Rückoxidation ist mehrmals hintereinander ohne wesentliche Änderung des Cyclovoltammogramms möglich. 156 ist ähnlich stabil wie das Radikalkation von 112 (vgl. Tab. 33), aber leichter durch Reduktion des Dikations zu erhalten.

* Dr. J. Hocker, Bayer AG, Leverkusen danke ich sehr herzlich für die Durchführung aller Leitfähigkeitsmessungen.

Tabelle 33: Cyclovoltammetrische Daten (Redoxpotentiale E [V] und Semichinonbildungskonstante K) von 35 und 155

Verb.	E ³	E ¹	E ²	K
<u>35a</u>	1.02 [*]	0.10	-0.36	8.5·10 ⁷
<u>35b</u>	1.56 [*]	0.15	-0.36	6.2·10 ⁸
<u>155</u>	1.08 [*]	-0.55	-1.17 ^{**}	
[*] quasireversibel ^{**} irreversibel				

Zusätzlich zu diesen beiden Wellen sieht man bei 35 noch eine weitere quasireversible Welle über 1 V, die vermutlich der Oxidation zum Radikaltrikation zuzuordnen ist.

Das Cyclovoltammogramm von 155 ähnelt entfernt dem von 35. Die Reduktion ist jedoch bedeutend schwerer zu erreichen als bei 35 und der zweite Reduktionsschritt (zum Radikal-anion?) ist irreversibel. Wenn man beide Reduktionsschritte ablaufen läßt, ist auch die Welle bei -0.55 V von 155 nicht als voll reversibel zu erkennen (Abb. 15c). Nur bei Rück-oxidation vor Erreichen des zweiten Peaks erhält man einen reversiblen Peak bei -0.55 V (Abb. 15d).

Das Dihydrochlorid von 34a liefert in Acetonitril ein Voltammogramm, das dem von 155 ähnelt, jedoch keine einzige vollständig reversible Welle enthält.

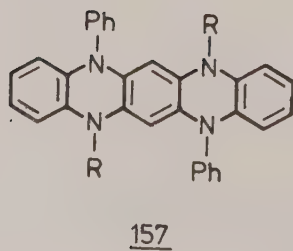
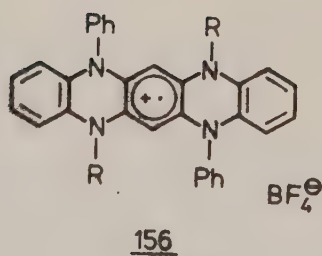
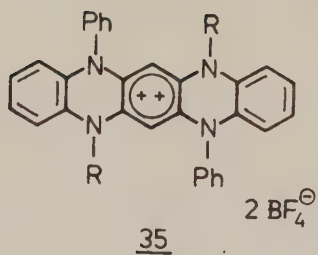
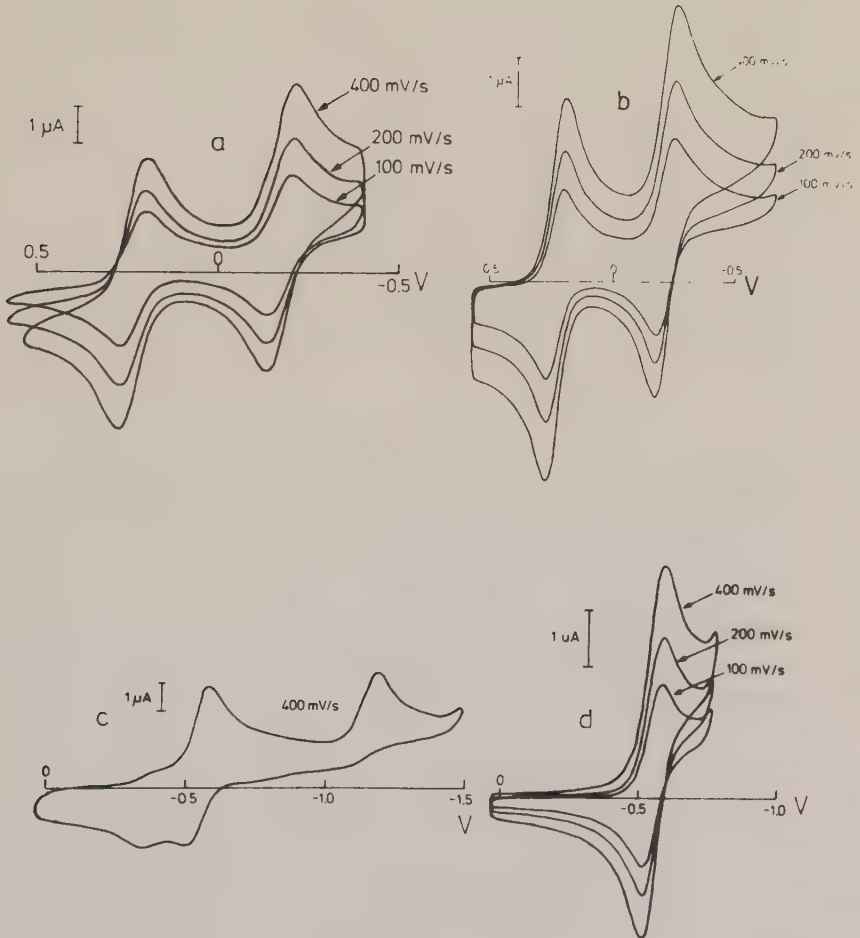


Abbildung 15: Cyclovoltammogramme von 35a (a), 35b (b) und 155 (c, d) in Acetonitril



4.4.2 Radikalkation 156

Chemisch kann die Reduktion von 35a durch Natrium-dihydronaphthylid erfolgen. Bei Zugabe eines Äquivalents an Reduktionsmittel verschwindet die blaue Farbe zugunsten einer tiefgrünen Färbung. Ein Überschuß an Reduktionsmittel führt zur fast vollständigen Entfärbung der Lösung.

Mit einem Äquivalent Natrium-dihydronaphthylid in einem Tetrahydrofuran- Acetonitrilgemisch entsteht das Radikalkation 156, das nach Umkristallisieren aus verdünntem Ethanol in Form schöner grünschwärzer Nadeln anfällt. Es konnte allerdings nicht soweit gereinigt werden, als daß es voll befriedigende Analysenwerte geliefert hätte. 156 ist an Luft einige Tage stabil, scheint sich jedoch auch in geschlossenen Gefäßen nach mehreren Wochen zu zersetzen.

Trotz des Radikalcharakters von 156 erhält man im ^1H -NMR-Spektrum für die Methylgruppen einen relativ scharfen Peak, die aromatischen Protonen geben allerdings nur stark verbreiterte Signale. Sie erscheinen etwa im gleichen Bereich wie die des Dikations 35a.

Das IR-Spektrum von 156 (spektrosk. Daten s. Tab. 34) ist dem von 35a sehr ähnlich, weist aber eine zusätzliche intensive Bande bei 1355 cm^{-1} auf.

Das UV/VIS-Spektrum von 156 ist jedoch viel bandenreicher und zeigt wie zu erwarten sehr langwellige Banden. Das längstwellige (beobachtete) Absorptionsmaximum liegt bei 910 nm. Oberhalb von 1000 nm waren keine Messungen mehr möglich. Dieses Spektrum ähnelt stark dem von 35a in Dimethylformamid.

Tabelle 34: Spektroskopische Daten von 156

$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm], (lg ϵ)
ca. 3.4 s (N-CH_3)	1594 s	243 (4.26)
ca. 7.7 mc (Ar-H)	1586 s	278 (5.01)
	1534 s	350 (3.43)
	1473 s	444 (4.21)
	1355 s	513 (3.14)
	1259 s	594 (3.55)
	1084 s	645 (3.60)
		712 (3.64)
		795 (4.29)
		>900 (>4.53)

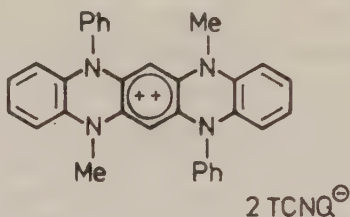
Die Leitfähigkeit von gepulvertem 156 nach der Zweielektrodenmethode, bei einem Druck von 1800 kp cm^{-2} bestimmt*, beträgt $5.4 \cdot 10^{-8} \text{ s cm}^{-1}$. 156 besitzt ein halb gefülltes Valenzband. Daher ist die Leitfähigkeit immerhin 45 000mal so hoch wie beim Dikation 35a. Auch einfache Salze des Tetrathiofulvalenradikalkations besitzen erhöhte Leitfähigkeitswerte. Erst die Kombination mit TCNQ, dessen Alkalimetallsalze ja auch mäßig gute Leiter sind, führt jedoch zu dem "organischen Metall" TTF-TCNQ.

4.5 TCNQ-Salz 158

Der Anionenaustausch von 35a mit Lithiumtetracyanochinodimethanid liefert das TCNQ-Salz 158, das zunächst als

* Dr. J. Hocker, Bayer AG, Leverkusen

dunkelviolettgürnes Pulver anfällt, nach Umkristallisieren aus Acetonitril aber hellrotviolette, glänzende Nadelchen bildet.



158

Im IR-Spektrum von 158 (spektroskop. Daten s. Tab. 35) finden sich zwei Cyanbanden, eine relativ intensive bei 2180 cm^{-1} , eine weniger intensive bei 2154 cm^{-1} . Eine Cyanbande im Bereich von 2180 cm^{-1} wurde auch bei 115 und 116 gefunden. 115 und 116 sind aber eher als Salze zu formulieren.

Das UV/VIS-Spektrum von 158 zeigt neben den typischen Banden des TCNQ-Radikalanions (s. 2.2.5) auch ein Absorptionsmaximum über 900 nm , das vermutlich vom Radikalkation 156 stammt. Das Verhältnis $\epsilon_{840}/\epsilon_{395}$ hat den Wert 1.46. Fast den gleichen Wert findet man, wenn man die Extinktionen von 8 TCNQ^- mit der eines neutralen TCNQ addiert. Es scheint also ein Ladungsübergang stattgefunden zu haben (vgl. 2.55).

Auch das Cyclovoltammogramm von 35a läßt erwarten (s. Tab. 33), daß bei 158 der für hohe Leitfähigkeitswerte wichtige partielle Ladungsübergang zwischen Donor und Akzeptor möglich sein sollte.

Tabelle 35: Spektroskopische Daten von 158

IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}], (\lg \epsilon)$			
2180 s	279	(5.08)	660	(4.24)
2154 w	395	(4.66)	699, S	(4.16)
1587 m	407	(4.67)	711, S	(4.25)
1502 m	421	(4.68)	728, S	(4.40)
1474 m	436	(4.60)	743	(4.57)
1363 m	538	(4.15)	762	(4.54)
1258 m	548	(3.70)	821	(4.73)
	640	(4.56)	840	(4.83)
			>900	(>4.64)

Die Leitfähigkeit von 158 hat den Wert $7.1 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1*}$. Gegenüber 156 und besonders 35a ist also ein deutlicher Anstieg der Leitfähigkeit zu verzeichnen. Es werden jedoch nicht die hohen Werte erreicht, wie man sie zum Beispiel bei NMP-TCNQ findet. Dies könnte eventuell auf die unterschiedliche Größe von Kation und Anion in 158 zurückzuführen sein.

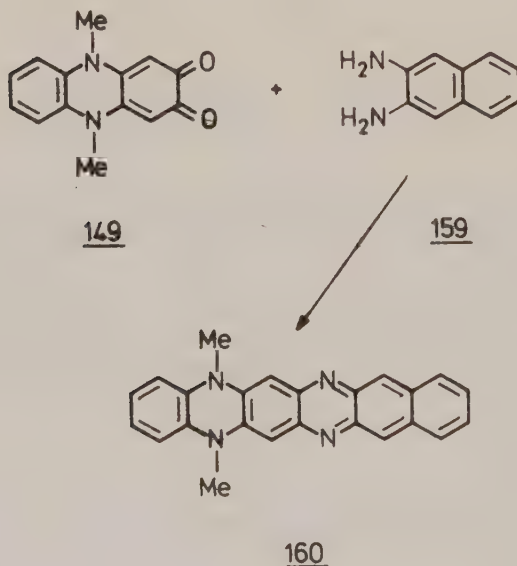
4.6 5,16-Dihydro-5,16-dimethyl-benzo[b]chinoxaline[2,3-b]phenazin 160

160 läßt sich durch Kondensation des Chinons 149 mit 2,3-Naphthalindiamin 159 herstellen. 160 löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln und zeigt darin eine dunkelrote Fluoreszenz. Die Löslichkeit ist jedoch recht gering. Durch Heißeextraktion mit Toluol erhält man 160 in

* Dr. J. Hocker, Bayer AG, Leverkusen

Form schöner grüner, metallisch glänzender Nadeln. Es konnten jedoch keine befriedigenden Analysenwerte für 160 erreicht werden. Die spektroskopischen Daten (s. Tab. 36) und vor allem die hochaufgelöste Masse des Moleküliions im Massenspektrum von 160 mit einem Wert von 362.152 (theoretischer Wert 362.15315) sprechen für die Struktur 160.

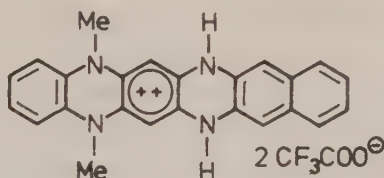
An Verbindungen mit gleichem Grundgerüst wie 160 sind 5,14-disubstituierte Benzofluorindine^{44e}, Hexaaza-¹⁴² und Octaaza-¹⁵⁵ beschrieben worden.



Das UV/VIS-Spektrum von 160 in Methylenchlorid ähnelt dem von 150a. Das längstwellige Absorptionsmaximum von 160 liegt allerdings um fast 70 nm bei größeren Wellenlängen. Dies läßt sich gut dadurch erklären, daß bei 160 wie bei 150a ein intramolekularer Charge-transfer stattfindet.

Die Verlängerung des π -Systems bei 160 um einen Benzolring führt zu dem erwähnten bathochromen Shift, resultiert aber nicht in einer Intensitätszunahme der Banden.

Löst man 160 in Schwefelsäure oder Trifluoressigsäure, erhält man eine tief grünlich-blaue Lösung. 160 ist darin vermutlich protoniert, eventuell liegt sogar das Dikation 161 vor.

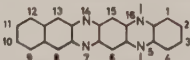


161

Auffallend am UV/VIS-Spektrum von 160 in Trifluoressigsäure ist, daß das längstwellige Absorptionsmaximum bei der gleichen Wellenlänge liegt wie das von 35a. Dies läßt sich wiederum gut damit erklären, daß bei 160 wie bei 35a ein Übergang vorliegt, bei dem sich die Elektronendichte fast nur im Kern des Moleküls ändert. Der zusätzliche Benzolring in 160 hat also fast keine Auswirkung auf das längstwellige Absorptionsmaximum.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 160 in Trifluoressigsäure gibt die Signale von protoniertem 160, eventuell von 161 wieder. Die N-Alkylprotonen kommen bei etwas tieferem Feld als die von 112. Auch das Singulett bei 7.26 ppm, das vermutlich 6-H und 15-H zuzuordnen ist, liegt bei etwas tieferem Feld als das entsprechende Signal bei 112.

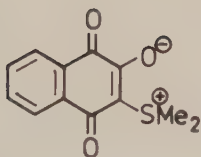
Tabelle 36: Spektroskopische Daten von 160

$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH) $\delta[\text{ppm}]$		IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	
4.21 s	6H (N-CH_3)	1541 m	1361 m
7.26 s	2H (6-H, 15-H)	1505 m	1314 m
7.85 mc	ca. 10H (Ar-H)	1457 s	
UV/VIS (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$, (lgE)		UV/VIS (CF_3COOH) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$, (lgE)	
265, S	(4.44)	266	(4.73) 440, S (4.13)
296	(4.97)	269, S	(4.71) 461 (4.28)
345	(4.06)	295	(4.58) 540 (3.99)
362	(3.97)	305	(4.61) 584 (4.53)
500, S	(4.38)	335	(4.14) 638 (5.00)
539	(4.58)	351	(4.16)
572	(4.55)		
			

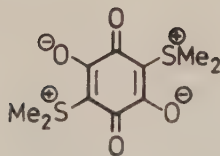
4.7 Cyclohexantetraonderivate

4.7.1 Allgemeines

Gompper und Euchner¹⁵⁶ konnten Hydroxynaphthochinon zu 162 umsetzen. Wie schon erwähnt, wurde später^{84,85} auch das Ylid 67 aus 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon 101 mit Dimethylsulfoxid und Acetanhydrid hergestellt.

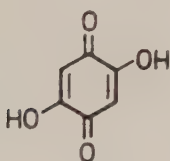


162

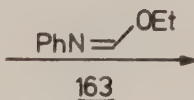


67

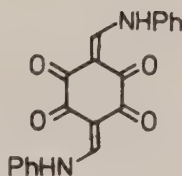
Durch Umsetzung von 101 mit 163 erhält man die Verbindung 164¹⁵⁷.



101

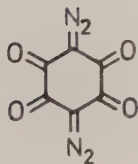


163

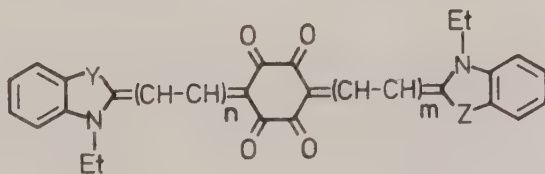


164

Bekannt sind auch die Diazoverbindung 165^{158,159} und Farbstoffe des Typs 166¹⁶⁰.



165



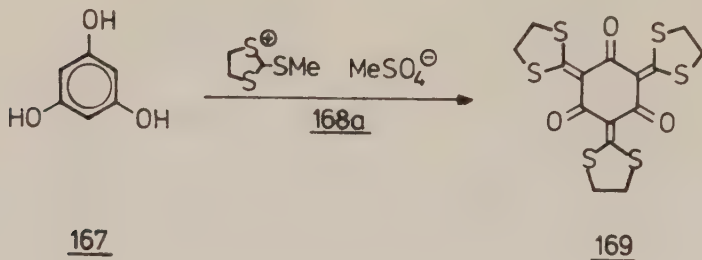
166

$n, m = 0-2$

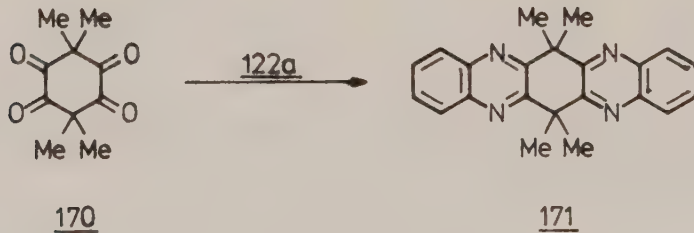
$y, z = O, S, CR_2, CH=CH$

Gompper und Kutter¹⁶¹ kondensierten Phloroglucin 167 zum Beispiel mit dem Dithioliumsals 168a zu 169. Diese Reak-

tion sollte sich auch auf Dihydroxybenzochinon 101 anwenden lassen.

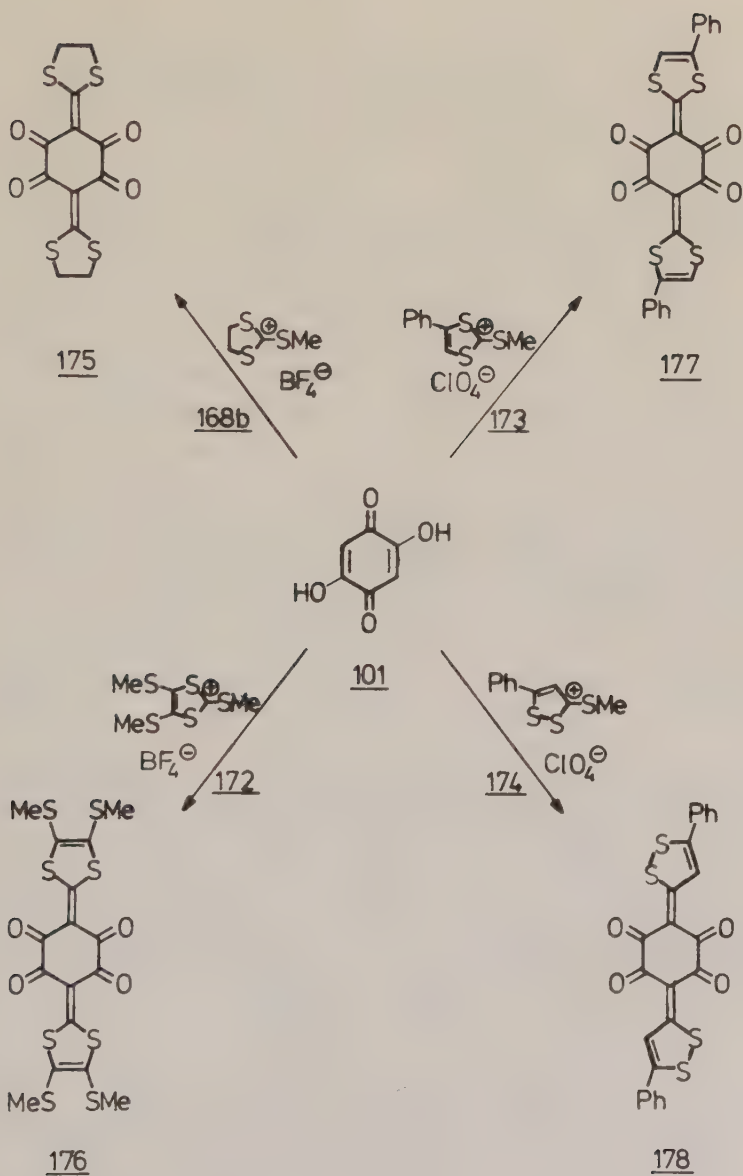


Da auch das Cyclohexantetraonderivat 170 mit o-Phenylen-diamin 122a zu der Verbindung 171 mit dem Fluorindingerüst umgesetzt werden konnte¹⁶², sollte man so zu Fluorindinderivaten kommen können.



4.7.2 Synthese und Diskussion der spektroskopischen Daten von 175 - 178

Durch Umsetzung der Dithioliumsalze 168b und 172 - 174 mit Dihydroxybenzochinon 101 in einem Pyridin-Eisessig-Gemisch¹⁶¹ erhält man die Verbindungen 175 - 178.



175 - 178 sind in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Selbst in Trifluoressigsäure ist ihre Löslichkeit so gering, daß nur von 175 ein brauchbares ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte.

175 fällt, wenn man das Fluoroborat 168b verwendet, als gelbes Pulver an, das aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert werden kann. Mit 168a erhält man 175 nur als dunkelbraunes Pulver, das nicht mehr gereinigt werden konnte. 176 - 178 bilden rote bis rotbraune Pulver, die sich aus Nitrobenzol umkristallisieren lassen. Nur bei 176 entstehen dabei kleine Kriställchen, 177 und 178 fallen wieder als Pulver aus.

In den IR-Spektren von 175 - 177 finden sich überraschenderweise keine intensiven Banden oberhalb 1590 cm^{-1} , die einer Carbonylschwingung zuzuordnen wären. Auch bei 169 wurden keine intensiven Banden oberhalb 1560 cm^{-1} festgestellt¹⁶¹. Nur bei der weniger symmetrischen Verbindung 178 erscheinen mäßig intensive Banden bei 1653 und 1638 cm^{-1} .

175 - 178 sind so schwer löslich, daß auch in Dimethylformamid nur qualitative UV/VIS-Spektren mit sehr breiten Banden (spektroskop. Daten s. Tab. 37) aufgenommen werden konnten. Das längstwellige Absorptionsmaximum von 175 liegt bei deutlich kleineren Wellenlängen als das von 176 - 178. 176 lieferte auch ein quantitatives UV/VIS-Spektrum in konzentrierter Schwefelsäure, 177 und 178 scheinen sich in diesem Lösungsmittel teilweise zu zersetzen.

Tabelle 37: Spektroskopische Daten von 175 - 178

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (H_2SO_4) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (DMF) λ_{max} [nm], qualit.
<u>175</u>	3.63 s 8H (S-CH_2)	1619 m 1589 s 1354 s 1285 m	291 414
Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (DMF) λ_{max} [nm], qualit.	UV/VIS (H_2SO_4) λ_{max} [nm], (lg ϵ)
<u>176</u>	1579 s 1569 s 1347 s	ca. 325 ca. 508	322 (4.41) 534 (4.37)
Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (DMF) λ_{max} [nm], qualit.	
<u>177</u>	1577 s 1354 s	ca. 320 ca. 415, S 487	
<u>178</u>	1653 m 1638 w 1550 m 1404 s	256 324 ca. 485, S 509	

4.7.3 Umsetzung mit o-Phenylendiamin

175 - 178 konnten mit o-Phenylendiamin nicht zur Reaktion gebracht werden. In Ethanol, Eisessig und sogar konzentrierter Schwefelsäure fand keine Reaktion statt. Es wurden nur die Ausgangsverbindungen 175 - 178 isoliert.

C EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Geräte

¹H-Kernresonanzspektrometer EM 360 (Varian) und WP 80 (Bruker)

¹³C-Kernresonanzspektrometer WP 80 (Bruker)

Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen.

IR-Spektralphotometer Modell 125 und 157 (Perkin-Elmer)

Infrarot-Fourier-Spektrometer IFS 45 (Bruker)

UV/VIS-Spektrometer DMR 10 (Zeiss)

Fluoreszenz-Spektrometer 3000 (Perkin-Elmer)

Massenspektrometer MS 902 (AEI)

Cyclisches Voltameter CV - 1B (Bioanalytical Systems)

Alle Cyclovoltammogramme wurden an $1 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösungen der zu untersuchenden Substanzen in Acetonitril oder Dimethylformamid (DMF)/0.1 M Tetraäthylammoniumtetrafluoroborat bestimmt. Als Arbeitselektrode diente Platin, die Referenzelektrode war Silber/Silberchlorid.

Schmelzpunktmeßgerät SMP-20 (Bruker)

Die Schmelzpunkte wurden in Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

Allgemeine experimentelle Hinweise

Alle Versuche mit Sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoff durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardvorschriften¹⁶³ absolutiert.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Wenn bei den verwendeten Ausgangsverbindungen keine Literaturstellen im allgemeinen oder experimentellen Teil angegeben wurden, sind diese Chemikalien im Handel erhältlich.

Für säulenchromatographische Trennungen wurde "neutrales Aluminiumoxid zur Säulenchromatographie (Typ W 200)" (Woelm) verwendet. Die Säulendimensionen (Füllhöhe/Durchmesser: 35/2, 50/3 und 60/5 cm) richteten sich nach der zu trennenden Substanzmenge.

1) 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-Decahydro-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-5,10-dion (52)

20 g (87.6 mmol) gepulvertes und getrocknetes Tetramethoxy-p-benzochinon (50)¹⁶⁴ wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in einem 50 ml Rundkolben (NS 29) mit 20 ml (188 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin (44) versetzt. Man setzte eine Destillationsbrücke auf, rührte etwa 10 Minuten kräftig bei Raumtemperatur, bis das Gemisch dunkelbraun geworden war und sich alles Chinon gelöst hatte. Dann wurde 4 h lang auf 105°C erhitzt, wobei ein Teil des gebildeten Methanols überdestillierte. Schließlich wurden alle flüssigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert, das noch warme tiefbraune ölige Reaktionsprodukt mit 40 ml Wasser versetzt und gut geschüttelt, bis sich das ganze Öl von der Kolbenwand gelöst hatte. Nach 2tägigem Stehen bei Raumtemperatur wurde abgesaugt und der Filterkuchen so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr braun, sondern nur noch grünlich ablief. Die entstandenen dunkelblauen Kriställchen waren für die meisten Umsetzungen genügend sauber. Zur Analyse wurde einmal aus Isopropanol und einmal aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 1.69 g (7%); glänzende dunkelblaue Nadeln oder Tafeln, Schmp. 190-192°C (aus Cyclohexan).

$C_{14}H_{20}N_4O_2$ (276.3)	Ber.	C	60.85	H	7.30	N	20.27
	Gef.	C	60.75	H	7.08	N	20.49

MS (70 eV, 60-70°C): m/e = 276 (100%, M⁺), 261 (54%, M-CH₃), 130,5 (10%, M-CH₃²⁺).

2) 2,3,5,7,8,10-Hexahydro-benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1,4]dithiin-5,10-dion (57)

12.5 g (50.8 mmol) Chloranil, 8.5 ml (101.3 mmol) Ethandithiol und 26.5 g (250 mmol) Natriumcarbonat wurden in 1 l

n-Butanol 4 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und der Filterkuchen in einem Heißeextraktor mit Chloroform extrahiert. Das Chloroform wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Chlorbenzol umkristallisiert. Ausb. 2.6 g (18%); violettes Pulver, Schmp. 314-315°C (aus Chlorbenzol).

$C_{10}H_8O_2S_4$ (288.4)	Ber. C	41.64	H	2.80
	Gef. C	41.72	H	2.91

MS (20 eV, 160-170°C): m/e = 288 (48%, M^+), 124 (100%, $C_2H_4S_3^+$), 60 (86%, $C_2H_4S^+$).

3) 1,1,2,3,4,5,6,6,7,8,9,10-Dodecahydro-5,10-dioxo-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-1,6-diium-bis-(tetrafluoroborat) (62a)

0.97 g (3.5 mmol) des Chinons 52 wurden in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst. Dann wurde 1 ml ($\hat{=}$ 7.35 mmol) einer Lösung von Tetrafluoroborsäure-Diethyletherat in 8 ml Methylenchlorid zugetropft. Man rührte 19 h lang bei Raumtemp., saugte mittels einer Schlenkfritte ab und wusch mit Ether. Das Rohprodukt war analysenrein und ließ sich nicht ohne Zersetzung umkristallisieren. Ausb. 1.17 g (74%); hellrötlichbraunes Pulver, Schmp. 205-207°C.

$C_{14}H_{22}B_2F_8N_4O_2$ (452.0)	Ber. C	37.21	H	4.91	N	12.40
	Gef. C	36.99	H	5.18	N	12.14

4) 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-Decahydro-5,10-dioxo-1,1,4,6,6,9-hexamethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-1,6-diium-bis-(tetrafluoroborat) (62b)

0.51 g (1.8 mmol) 52 wurden in 25 ml Nitromethan gelöst und dazu eine Lösung von 0.68 g (4.6 mmol) Trimethyloxonium-

tetrafluoroborat 61a¹⁶⁵ in 10 ml Nitromethan getropft. Dann wurde 4 h lang bei Raumtemp. gerührt und das ausgefallene leuchtendorange Pulver (0.4 g, ¹H-NMR-sauberer 62b) abgesaugt, mit Methylenchlorid und Ether gewaschen. Durch Übersichten mit Ether erhielt man aus der Mutterlauge weitere 0.1 g Produkt. Beide Fraktionen wurden aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.23 g (27%); rotorange unregelmäßige Kristalle, Schmp. 278-279°C (aus Acetonitril).

$C_{16}H_{26}B_2F_8N_4O_2$	(480.0)	Ber.	C	40.04	H	5.46	N	11.67
		Gef.	C	40.21	H	5.75	N	11.54

5) 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-Decahydro-1,6-diethyl-5,10-dioxo-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-1,6-diium-bis-(tetrafluoroborat) (62c)

0.9 g (3.3 mmol) 52 wurden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und dazu eine Lösung von 1.5 g (8.1 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat 61b¹⁶⁶ in 10 ml Methylenchlorid getropft. Die Lösung färbte sich kurzzeitig dunkelbläulich, dann fiel ein braunoranger Niederschlag aus. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde abgesaugt, der Filterkuchen (1.5 g) mit Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.51 g (31%); rote, zu Sternchen verwachsene Kristalle, Schmp. 259-260°C (aus Acetonitril).

$C_{18}H_{30}B_2F_8N_4O_2$	(508.1)	Ber.	C	42.54	H	5.95	N	11.03
		Gef.	C	42.54	H	5.93	N	10.74

6) 2,5-Bis-(ethylmethylsulfonio)-3,6-bis-(ethylthio)-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (65)

0.7 g (2 mmol) Tetrakis-(ethylthio)-p-benzochinon (47a)⁵⁹

wurden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst, 0.65 g (4.4 mmol) 61a¹⁶⁵ zugegeben und die Reaktionsmischung 5 Tage lang bei Raumtemp. gerührt. Man saugte 0.6 g eines orange-braunen Pulvers ab, das aus Acetonitril/Essigester umkristallisiert wurde. Ausb. 0.15 g (14%); granatrote unregelmäßige Kristalle, Schmp. 173-174°C (aus Acetonitril/Essigester).

$C_{16}H_{26}B_2F_8O_2S_4$	(552.3)	Ber. C	34.80	H	4.75
		Gef. C	35.16	H	4.71

- 7) 1,6-Diethyl-5,10-dioxo-2,3,5,7,8,10-hexahydro-benzo-[1,2-b:4,5-b']bis[1,4]dithiin-1,6-diium-bis-(tetrafluoroborat) (66)

Zu einer Lösung von 0.85 g (2.95 mmol) 57 in 30 ml Methylenchlorid wurden 5.6 g (29.5 mmol) 61b¹⁶⁶ gelöst in 10 ml Methylenchlorid getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 11 Tage bei Raumtemp. gerührt, wobei eine orange Suspension entstand. Dann wurde abgesaugt und der Filterkuchen mit Methylenchlorid und Ether gewaschen und aus Acetonitril/ Essigester umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (78%); leuchtend oranges Pulver, Schmp. ab ca. 200°C (Zers.) (aus Acetonitril/Essigester).

$C_{14}H_{18}B_2F_8O_2S_4$	(520.2)	Ber. C	32.33	H	3.49
		Gef. C	32.18	H	3.40

- 8) 5,10-Dioxo-1,2,3,4,5,7,8,10-octahydro-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-6,9-diium-bis-(tetrafluoroborat) (70)*

- a) 0.30 g (1.1 mmol) 52 wurden in 50 ml wasserfreiem Acetoni-

* zur Nomenklatur s. S. 179

tril gelöst. Dann wurden unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß 0.45 g (2.3 mmol) Silbertetrafluoroborat gelöst in 15 ml wasserfreiem Acetonitril zugetropft, wobei sich die Lösung sofort tiefviolett färbte. Es wurde etwa 10 min bei Raumtemp. gerührt, dann mittels einer Schlenkfritte abgesaugt und das violette Filtrat mit 180 ml wasserfreiem Methylenchlorid versetzt. Nach 1/2 h wurden die ausgefallenen Kristalle mittels einer Schlenkfritte abgesaugt und mit wasserfreiem Methylenchlorid und Ether gewaschen. Reste der Lösungsmittel wurden im Hochvakuum entfernt. Ausb. 0.35 g (71%); metallisch glänzende bronzefarbene Nadelchen, Schmp. 212-212.5°C (aus Acetonitril/Ether).

$C_{14}H_{20}B_2F_8N_4O_2$	(449.9)	Ber.	C	37.37	H	4.48	N	12.45
		Gef.	C	37.13	H	4.46	N	12.15

b) wie unter a) beschrieben aus 0.50 g (1.81 mmol) 52 und 0.47 g (4.02 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat. Ausb. 0.59 g (72%).

9) 5,10-Dioxo-1,2,3,4,5,7,8,10-octahydro-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-6,9-diium-bis-(trifluoromethyl-sulfonat) (71)*

0.41 g (1.5 mmol) 52 wurden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst. Unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß wurden 0.53 ml (3.15 mmol) Trifluorsulfonsäureanhydrid zugegeben. Das Gemisch wurde 1 h lang bei Raumtemp. gerührt, wobei ein blauvioletter Festkörper ausfiel. Dieser wurde mittels einer Schlenkfritte abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen, in wenig wasserfreiem Acetonitril aufgelöst und mit Ether gefällt. Ausb. 0.22 g (26%); kupferrote Nadeln, Schmp. 194-

* zur Nomenklatur s. S. 179

196°C (aus Acetonitril/Ether).

$C_{16}H_{20}F_6N_4O_8S_2$	(574.5)	Ber.	C	33.45	H	3.51	N	9.75
		Gef.	C	34.10	H	3.66	N	9.48

10) Reaktion des Chinons 52 mit dem Chinondikationsalz 71

0.201 mg (0.73 mmol) 52 und 0.435 mg (0.76 mmol) 71 wurden in 10 ml Acetonitril gelöst und diese Lösung UV/VIS-spektroskopisch untersucht.

11) 2,3,5,6-Tetrapiperidino-2-cyclohexen-1,4-dioxo-5,6-diylum-bis-(tetrafluoroborat) (73)

a) Eine Lösung von 0.5 g (2.57 mmol) Silbertetrafluoroborat in 20 ml wasserfreiem Acetonitril wurde unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß zu 0.51 g (1.16 mmol) gepulvertem Tetrapiperidino-p-benzochinon (29c¹⁶⁷) getropft. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung violett. Nach 10 min Rühren bei Raumtemp. wurde mittels einer Schlenkfritte abgesaugt und das tiefviolette Filtrat mit soviel Ether versetzt, bis das Produkt gerade auszufallen begann. Man saugte nochmals mittels einer Schlenkfritte ab, wusch mit wenig Tetrahydrofuran und Ether und entfernte Lösungsmittelreste im Hochvakuum. Ausb. 0.08 g (5%); bronzeglänzende grüne Nadelchen, zersetzt sich ohne zu schmelzen (aus Acetonitril/Ether).

$C_{26}H_{40}B_2F_8N_4O_2$	(614.2)	Ber.	C	50.84	H	6.56	N	9.12
		Gef.	C	49.74	H	6.68	N	8.78

b) 0.9 g (2 mmol) 29c¹⁶⁷ wurden mit so viel Nitromethan versetzt, bis sich alles gelöst hatte. Dann wurde eine Lösung von 0.65 g (4.4 mmol) 61a¹⁶⁵ in Nitromethan zugetropft. Man ließ mehrere Tage bei Raumtemp. rühren, bis das

Reaktionsgemisch violett gefärbt war, dann saugte man mittels einer Schlenkfritte ab und versetzte das Filtrat mit 60 ml Ether. Die ausgefallenen bronzeglänzenden grünen Nadelchen wurden mittels einer Schlenkfritte abgesaugt und mit Methylenchlorid und Ether gewaschen. Dann wurden Lösungsmittelreste im Hochvakuum entfernt. Ausb. 0.5 g (41%); bronzeglänzende grüne Nadelchen, Schmp. 239-241°C (aus Nitromethan/Ether).

$C_{26}H_{40}N_4O_2B_2F_8$	(614.2)	Ber.	C	50.84	H	6.56	N	9.12
		Gef.	C	51.79	H	6.77	N	8.84

12) 1,4-Diacetoxy-2,3,5,6-tetrapiperidinobenzol (78)

Ein Gemisch von 15.9 g (36 mmol) gepulvertem 29c¹⁶⁷, 21.7 g (332 mmol) Zinkstaub und 7.2 g (88 mmol) wasserfreiem Natriumacetat wurde 1 h lang in 70 ml Acetanhydrid bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. saugte man ab, wusch gut mit Wasser, löste den Filterkuchen in Methylenchlorid, filtrierte die Lösung, trocknete sie mit Magnesiumsulfat, filtrierte nochmals und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wurde aus Toluol/Essigester umkristallisiert. Ausb. 14.7 g (77%); farblose feine Nadelchen, Schmp. 296-298°C (aus Toluol/Essigester)

$C_{30}H_{46}N_4O_4$	(526.7)	Ber.	C	68.41	H	8.80	N	10.64
		Gef.	C	68.02	H	8.53	N	10.44

MS (70 eV, 130°C): m/e = 526 (100%, M⁺), 483 (12%, M-CH₃CO), 43 (12%, CH₃CO⁺).

13) 1,4-Diacetoxy-2,3,5,6-tetrakis-(ethylthio)-benzol (79)

1.7 g (5 mmol) Tetrakis-(ethylthio)-p-benzochinon (47a)⁵⁹ und 2.0 g (24.4 mmol) Natriumacetat wurden in 10 ml Acetanhydrid auf 100°C erhitzt. Bei dieser Temperatur gab man langsam 1.8 g (27.5 mmol) Zinkstaub zu, wobei sich das Reaktionsgemisch entfärbte. Nach 10 min wurde das Acetanhydrid i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, die Suspension filtriert und auch das Methylenchlorid i. Vak. abdestilliert. Man erhielt 1.6 g eines gelblichen Öls, das langsam kristallisierte. Zur weiteren Reinigung wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (46%); derbe farblose hexagonale Prismen, Schmp. 69-70°C (aus Methanol).

$C_{18}H_{26}O_4S_4$	(434.7)	Ber.	C	49.74	H	6.03	S	29.51
		Gef.	C	49.52	H	5.91	S	29.48

MS (20 eV, 70°C): m/e = 434 (100%, M^+), 392 (24%, $M-C_2H_2O$), 350 (94%, $M-2C_2H_2O$).

14) 5,10-Diacetoxy-2,3,7,8-Tetrahydro-benzo[1,2-b:4,5-b']-bis[1,4]dithiin (80)

Wie unter 12) beschrieben aus 2.5 g (8.7 mmol) gepulvertem 57, 5 g (76.5 mmol) Zinkstaub und 1.75 g (26.5 mmol) Natriumacetat in 55 ml Acetanhydrid. Reaktionsdauer 4 1/2 h. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (31%); beige Nadelchen, Schmp. 289-290°C (aus Toluol).

$C_{14}H_{14}O_4S_4$	(374.5)	Ber.	C	44.40	H	3.77	S	34.24
		Gef.	C	45.17	H	3.77	S	34.28

MS (20 eV, 140°C): m/e = 374 (18%, M^+), 332 (21%, $M-C_2H_2O$), 290 (100%, $M-2C_2H_2O$), 92 (64%, $C_2H_4S_2^+$).

15) 1,4-Diacetoxy-1,2,3,4,6,7,8,9-octahydro-1,4,6,9-tetra-
methyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin (81)

2 g (7.2 mmol) gut gepulvertes 52, 1.5 g (25 mmol) Natriumacetat und 4.2 g (64 mmol) Zinkstaub wurden unter Stickstoff in 15 ml Acetanhydrid suspendiert und dieses Gemisch 1 h bei 120°C gerührt, wobei sich die Suspension entfärbte. Das Acetanhydrid wurde i. Vak. abdestilliert und Reste davon im Hochvakuum entfernt. Dann wurde mit Stickstoff gespült, der Destillationsrückstand mit 30 ml Methylenchlorid versetzt, das Gemisch gerührt und mittels einer Schlenkfritte abgesaugt. Der Filterkuchen wurde nochmals mit 30 ml Methylenchlorid gerührt und mit der gleichen Schlenkfritte abgesaugt. Die vereinigten Methylenchloridphasen wurden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt ein hellbräunliches Öl, das langsam kristallisiert und dessen Reinheit für weitere Umsetzungen genügte. Zur Analyse wurde ein Teil unter Luftausschluß mit Wasser/Methylenchlorid ausgeschüttelt, die Methylenchloridphase mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Öl, das nach Abdestillieren des Methylenchlorids übrig blieb, wurde unter Stickstoff aus Toluol umkristallisiert. Ausb. roh 2.39 g (88%); hellbräunliches Öl, das langsam kristallisiert; aus Toluol fast farblose unregelmäßige Kristalle, Schmp. 205-206°C (aus Toluol).

$C_{18}H_{26}N_4O_4$	(362.4)	Ber.	C	59.65	H	7.23	N	15.46
		Gef.	C	59.01	H	7.39	N	14.75

MS (70 eV, 90-100°C): $m/e = 362$ (100%, M^+), 277 (31%, $M-C_2H_2O-CH_3CO$), 262 (20%, $M-C_4H_5O_2-CH_3$).

16) 1,4-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7,8,9-octahydro-1,4,6,9-tetra-
methyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin (82)

10 g (40.7 mmol) 50¹⁶⁴ und 20 ml (187.9 mmol) N,N'-Dimethyl-

ethylendiamin (44) wurden in 150 ml Wasser unter Luftausschluß 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt und der dunkelbraune Filterkuchen aus Nitromethan umkristallisiert.

Ausb. 1.4 g (17%); beige Nadelchen, die sich an Luft langsam rot färben, Schmp. 167-169°C (aus Nitromethan).

$C_{16}H_{26}N_4O_2$	(306.4)	Ber.	C	62.72	H	8.55	N	18.29
		Gef.	C	62.98	H	8.65	N	18.31

MS (70 eV, 50°C): m/e = 306 (100%, M^+), 276 (61%, $M-2CH_3$), 138 (20%, $M-CH_3^{2+}$).

17) 2,3,7,8-Tetrahydro-benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1,4]-dithiin (84)

1.1 g (5 mmol) 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol wurden unter Luftausschluß in 25 ml Hexamethylphosphorsäuretrisamid (HMPT) gelöst. Dann wurden 3.9 g (40 mmol) Natriumisopropylmercaptid¹⁶⁸ zugegeben und das Gemisch auf 100°C erwärmt. Nachdem im DC (Essigester) des Gemisches kein Tetrachlorbenzol mehr zu sehen war (etwa 1/2 h nach Zugabe des Mercaptids), wurden 0.6 g (26 mmol) klein geschnittenes Natrium zugegeben, das Gemisch noch 2 h bei 100°C gehalten und dann auf Raumtemp. abgekühlt. Nach 16 h Rühren war das Natrium aufgelöst und es wurden 2.2 ml (25 mmol) Dibromethan, gelöst in 6 ml HMPT unter Eiskühlung zugetropft. Nach 8 Tagen Rühren bei Raumtemp. versetzte man nacheinander mit 200 ml gesättigter Natriumchloridlösung und 100 ml Ether, saugte den ausgefallenen farblosen Niederschlag ab und wusch ihn gut mit Wasser. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag in 200 ml heißem Methylenchlorid aufgenommen und heiß filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 0.38 g eines gelblichen Festkörpers.

Zur Analyse wurde nochmals aus Methylenchlorid mit Ether gefällt und zweimal an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe Super I, Methylenchlorid) chromatographiert. Ausb. roh 0.38 g (29%); farbloses Pulver, Schmp. 218-220°C (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{10}H_{10}S_4$	(258.4)	Ber.	C	46.47	H	3.90
		Gef.	C	46.75	H	4.15

18) 5,10-Diacetoxy-1,2,3,4,7,8-hexahydro-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-6,9-diium-bis-(tetrafluoroborat) (90)*

2.06 g (5.7 mmol) 81 wurden unter Stickstoff in einem Gemisch aus 20 ml wasserfreiem Acetonitril und 5 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst. Dann wurden 1.39 g (11.9 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat in 5 ml Acetonitril möglichst langsam unter Eiskühlung zugegeben, wobei sich die Lösung zunächst blau, dann tiefgrün färbte. Es wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann mit 25 ml Chloroform überschichtet. Nach 15 h wurde mittels einer Schlenkfritte abgesaugt, der Niederschlag mit Chloroform nachgewaschen und Lösungsmittelreste i. Vak. entfernt. Ausb. 1.86 g (61%); dunkelviolettblaue verwachsene Nadelchen, Schmp. 164-166°C (aus Acetonitril/Methylenchlorid/Chloroform).

$C_{18}H_{26}B_2F_8N_4O_4$	(536.0)	Ber.	C	40.33	H	4.89	N	10.45
		Gef.	C	40.32	H	5.11	N	10.31

* zur Nomenklatur s. S. 179

- 19) 5,10-Dimethoxy-1,2,3,4,7,8-hexahydro-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-6,9-dium-bis-(tetrafluoroborat) (91)*

0.26 g (0.85 mmol) 82 wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst, dann tropfte man sehr langsam eine Lösung von 0.33 g (1.7 mmol) Silbertetrafluoroborat in 20 ml wasserfreiem Acetonitril zu. Zunächst färbte sich die Lösung tiefgrün, bei weiterer Silberfluoroboratzugabe verschwand diese Farbe wieder und die Lösung wurde schmutzig olivbraun. Man rührte 1/2 h bei Raumtemp., fällte mit ca. 10 ml wasserfreiem Ether und saugte nach 2stdg. Stehenlassen mittels einer Schlenkfritte ab. Der Niederschlag wurde mit Ether, dann mit 5 ml wasserfreiem Methylenchlorid und wieder mit Ether gewaschen und i. Vak. von Lösungsmittelresten befreit. Ausb. 0.34 g (83%); dunkelblaue Nadelchen, Schmp. 162-164°C (aus Acetonitril/Methylenchlorid).

$C_{16}H_{26}B_2F_8N_4O_2$	(480.0)	Ber. C	40.04	H	5.46	N	11.67
		Gef. C	40.23	H	5.48	N	11.66

- 20) Reaktion von 81 mit einem Äquivalent Silbertetrafluoroborat

Ca. 0.29 g (0.8 mmol) frisch hergestelltes 81 wurden in 15 ml wasserfreiem Acetonitril und 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.16 g (0.8 mmol) Silbertetrafluoroborat gelöst in 5 ml wasserfreiem Acetonitril getropft. Nach 1/2 h Rühren bei Raumtemp. wurde mittels einer Schlenkfritte abgesaugt und das Filtrat UV/VIS-spektroskopisch untersucht.

* zur Nomenklatur s. S. 179

21) Reaktion von 82 mit einem Äquivalent Silber-tetrafluoroborat

Wie unter 20) beschrieben aus 0.2 g (0.65 mmol) 82 in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid und 0.13 g (0.67 mmol) Silber-tetrafluoroborat in 10 ml wasserfreiem Acetonitril.

22) 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrazino[2,3-g]-chinoxalin (106)

0.46 g (3.29 mmol) Dihydroxychinon 101 wurden in 30 ml siedendem Wasser gelöst, 1.76 g (23.74 mmol) N-Methylethylen-diamin (104) zugegeben und durch das heiße Gemisch 1 h lang Luft durchgeleitet. Man ließ 12 h bei Raumtemp. rühren, dann destillierte man das Wasser i. Vak. ab und chromatographierte das entstandene dunkelbraune Öl an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe V, Methylenchlorid). Die beiden ersten überlappenden gelben Zonen wurden eluiert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der entstandene gelbbraune Festkörper wurde mehrmals aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.06 g (9%); gelbes mikrokristallines Pulver, Schmp. 195°C (aus Toluol).

$C_{11}H_{12}N_4$	(200.2)	Ber.	C	65.96	H	6.04	N	27.98
		Gef.	C	65.68	H	6.16	N	27.82

MS (20 eV, 90–100°C): $m/e = 200$ (100%, M^+), 185 (24%, $M-CH_3$), 92 (5%, $M-CH_3-H^{2+}$).

22) 6-Ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrazino[2,3-g]chinoxalinium-tetrafluoroborat (107)

1.89 g (10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat 61b¹⁶⁶

wurden unter Stickstoff in 25 ml wasserfreiem Nitromethan gelöst und 0.94 g (5 mmol) 100¹¹⁰ zugegeben, wobei sich die Lösung sofort tiefrot färbte. Das Gemisch wurde 10 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der feste Rückstand aus Nitromethan/Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.3 g (20%); dunkelrote Nadeln mit grünlichem Oberflächenglanz, Schmp. 209-211°C (aus Nitromethan/Essigester).

$C_{12}H_{15}BF_4N_4$	(302.1)	Ber.	C	47.71	H	5.00	N	18.55
		Gef.	C	47.39	H	4.98	N	18.43

24) 6,9-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-6,9-dium-bis-(tetrafluoroborat) (108)

15.6 g (105.5 mmol) 61a¹⁶⁵ wurden unter Stickstoff in 250 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und 7.9 g (42.4 mmol) gepulvertes 100¹¹⁰ zugegeben, wobei sich die Lösung sofort tiefrot färbte. Nach 2 Tagen Rühren bei Raumtemp. wurde abgesaugt. Man erhielt 11.2 g eines leuchtend roten Pulvers, das für weitere Umsetzungen genügend rein war. Durch Einengen der Mutterlauge konnten weitere 2.7 g violettroter Blättchen gewonnen werden. Ausb. 13.9 g (84%); zur Anfertigung der Analyse wurde eine kleine Probe nochmals aus Acetonitril umkristallisiert; violettrote Blättchen, Schmp. 248-250°C (aus Acetonitril).

$C_{12}H_{16}B_2F_8N_4$	(389.9)	Ber.	C	36.97	H	4.14	N	14.37
		Gef.	C	37.19	H	4.45	N	14.50

25) 1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin (110)

3.05 g (7.8 mmol) gut gepulvertes 108 wurden in 180 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran suspendiert und 2.2 g (19.6 mmol) Kalium-t-butanolat zugegeben. Nach ca. 15stdg. Rühren bei

Raumtemp. wurde abfiltriert, das tiefrote Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe IV, Methylenchlorid) chromatographiert. Die erste rote Bande wurde eluiert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.75 g (45%); rote Nadelchen mit goldgelbem Oberflächenglanz, Schmp. 205-206°C (aus Toluol).

$C_{12}H_{12}N_4$ (212.3)	Ber.	C	67.90	H	5.70	N	26.40
	Gef.	C	67.78	H	5.63	N	26.41

MS (70 eV, 100°C): m/e = 212 (100%, M^+), 197 (94%, $M-CH_3$), 91 (56%, $M-2CH_3^{2+}$).

26) 1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-bis-(hydrotetrafluoroborat) (111)

0.75 g (3.5 mmol) frisch chromatographiertes 110 wurden unter Stickstoff in 60 ml abs. Methylenchlorid gelöst und 1.2 ml (8.75 mmol) Tetrafluoroborsäure-diethyletherat zuge tropft. Nach 10 h Rühren bei Raumtemp. wurde der Niederschlag mittels einer Schlenkfritte abgesaugt, mit Methylenchlorid nachgewaschen und aus Acetonitril/Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.6 g (44%); metallisch glänzende verfilzte dunkelgrüne Nadelchen, zersetzt sich, ohne zu schmelzen (aus Acetonitril/Essigester).

$C_{12}H_{14}B_2F_8N_4$ (387.9)	Ber.	C	37.16	H	3.64	N	14.44
	Gef.	C	37.38	H	3.70	N	14.38

27) 1,4-Dihydro-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-g]chinox-
alin-6,9-dium-bis-(tetrafluoroborat) (112)*

1.2 g (8.1 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat 61a¹⁶⁵ wurden in 100 ml Nitromethan gelöst und 0.8 g (3.8 mmol) 110 zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Tage bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Lösung langsam von rot nach violettrot verfärbte. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Zur Entfernung des überschüssigen 61a wurde der Rückstand mit ca. 80 ml Methanol kurz zum Sieden erhitzt, der Niederschlag abfiltriert und aus 85 proz. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.97 g (61%); metallisch glänzende grüne Blättchen, zersetzt sich ohne zu schmelzen (aus 85 proz. Ethanol).

$C_{14}H_{18}B_2F_8N_4$	(415.9)	Ber.	C	40.43	H	4.36	N	13.47
		Gef.	C	40.71	H	4.46	N	13.21

28) 6,9-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrazino[2,3-g]-
chinoxalin-dium-bis-(7,7,8,8-tetracyanochinodi-
methanid) (115)

0.5 g (1.3 mmol) 108 wurden in möglichst wenig heißem Acetonitril gelöst und eine Lösung von 0.55 g (2.6 mmol) Lithium-tetracyanochinodimethanid¹¹⁵ in wenig Wasser zugegeben. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde abgesaugt, der schwarzgrüne Filterkuchen (ca. 0.4 g) mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.2 g (25%); kleine metallisch glänzende dunkelgrüne verfilzte Nadelchen, Schmp. Zers. ab 203°C (aus Acetonitril).

* zur Nomenklatur s. S. 179

$C_{36}H_{24}N_{12}$	(624.7)	Ber.	C	69.22	H	3.87	N	26.91
		Gef.	C	69.32	H	3.56	N	26.75

29) 1,4-Dihydro-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalindium-bis-(7,7,8,8-tetracyanochinodimethanid) (116)

Wie unter 28) beschrieben aus 0.5 g (1.2 mmol) 112 und 0.5 g (2.4 mmol) Lithiumtetracyano-p-chinodimethanid¹¹⁵. Das Rohprodukt (0.6 g violetter Festkörper) wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.37 g (47%); metallisch glänzende grüne Nadelchen, Schmp. Zers. ab 200°C (aus Acetonitril).

$C_{38}H_{26}N_{12}$	(650.7)	Ber.	C	70.14	H	4.03	N	25.83
		Gef.	C	70.09	H	4.09	N	25.65

30) 1,4-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrazino[2,3-b]phenazin (131a)

2.9 g (15 mmol) 46³⁹ wurden in 120 ml Eisessig gelöst, eine Lösung von 1.6 g (15 mmol) o-Phenylendiamin 122a in 30 ml Eisessig zugegeben und das Reaktionsgemisch 15 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde der Eisessig i. Vak abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Methylenchloridphasen wurden getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III, Methylenchlorid) chromatographiert. Die orangebraune Zone wurde eluiert, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und aus 1 l Ligroin umkristallisiert. Ausb. 0.98 g (25%); Gemisch aus verfilzten hellorangen Nadelchen und orangebraunen Nadeln, Schmp. 173-174°C (aus Ligroin).

$C_{16}H_6N_4$	(264.3)	Ber.	C	72.70	H	6.10	N	21.20
		Gef.	C	72.50	H	6.13	N	20.94

MS (20 eV, 110°C): m/e = 264 (100%, M^+), 249 (13%, $M-CH_3$), 234 (6%, $M-2CH_3$).

31) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4,8,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-b]-phenazin (131b)

1 g (5.2 mmol) 46³⁹ wurde in 40 ml siedendem Ethanol gelöst, 0.7 g (5.2 mmol) 4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin 122b in 10 ml heißem Ethanol zugegeben und das Reaktionsgemisch 4 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. 0.1 g eines dunkelbraunen Nebenprodukts wurden abgesaugt und verworfen. Die Mutterlauge wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der braune Rückstand an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III, Methylenchlorid) chromatographiert. Die erste gelbe Zone lieferte 0.5 g gelbes Produkt, die zweite Fraktion bestand aus einem Gemisch des Produkts mit 122b. Beide Fraktionen wurden getrennt zweimal aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.18 g (12%); gelboranges mikrokristallines Pulver, Schmp. 249°C (aus Toluol).

$C_{18}H_{20}N_4$	(292.4)	Ber.	C	73.94	H	6.89	N	19.16
		Gef.	C	73.47	H	6.90	N	19.21

MS (70 eV, 140-150°C): m/e = 292 (100%, M^+), 277 (15%, $M-CH_3$), 146 (17%, M^{2+})

32) 5,12-Dichlor-1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrazino-[2,3-b]phenazin (132)

Zu einer Lösung von 0.4 g (1.9 mmol) 131a in 30 ml Chloroform wurde eine Lösung von 0.45 g (4.2 mmol) t-Butylhypo-

chlorit¹⁶⁹ in 20 ml Chloroform getropft. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde je zweimal mit je 50 ml 2 N Natronlauge und Wasser ausgeschüttelt, die Chloroformphase mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III, Methylenchlorid) chromatographiert, die orange Zone eluiert, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.13 g (26%); dunkelrote Nadelchen, Schmp. 143-149°C (aus Ethanol).

$C_{16}H_{14}Cl_2N_4$	(333.2)	Ber.	C	57.67	H	4.23	N	16.81
		Gef.	C	57.60	H	4.34	N	16.67

MS (70 eV, 110°C): m/e = 332 (95%, M^+), 303 (29%, $M-C_2H_5$), 27 (100%, HCN^+).

33) 5,12-Dibrom-1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrazino-[2,3-b]phenazin (133)

Zu einer Lösung von 0.89 g (3.4 mmol) 131a in 130 ml Chloroform wurde eine Lösung von 0.89 ml (17.2 mmol) Brom in 60 ml Chloroform getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde der entstandene dunkelviolette Festkörper abgesaugt und in einer frisch aus 0.4 g Natrium und 50 ml Ethanol bereiteten heißen Natriumethanolatlösung aufgelöst. Nach Abkühlen fielen orange Blättchen aus, die mit viel Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert wurden. Ausb. 0.70 g (49%); orange Blättchen, Schmp. 168-169°C (aus Ethanol).

$C_{16}H_{14}Br_2N_4$	(422.1)	Ber.	C	45.53	H	3.34	N	13.27
			C	45.39	H	3.41	N	13.33

MS (70 eV, 150°C): m/e = 420 (3%, M^+), 96 (75%, CH_3Br^+), 15 (100%, CH_3^+).

34) 5,12-Bis-(methylthio)-1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrazino[2,3-b]phenazin (136)

Zu einer Lösung von 0.4 g (1.5 mmol) 131a und 7.6 ml (7.57 mmol) Triethylamin in 150 ml wasserfreiem Acetonitril wurde eine Lösung von 0.9 g (4.5 mmol) Dimethyl-methylthio-sulfonium-tetrafluoroborat 134¹⁷⁰ in 25 ml wasserfreiem Acetonitril gegeben. Nach 6tägigem Rühren bei Raumtemp. wurde zweimal mit je 50 ml 2 N Natronlauge ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II, Methylenchlorid) chromatographiert und die erste orangefarbene Fraktion eluiert, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.14 g (26%); dunkelrote Nadelchen, Schmp. 119-120°C (aus Toluol).

$C_{18}H_{20}N_4S_2$	(356.5)	Ber.	C	60.64	H	5.65	N	15.72
		Gef.	C	61.02	H	5.67	N	15.77

MS (70 eV, 120-130°C): m/e = 356 (83%, M⁺), 341 (100%, M-CH₃), 308 (29%, M-CH₄S).

35) 5,12-Bis-(4-tolylthio)-1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrazino[2,3-b]phenazin (137)

0.5 g (1.89 mmol) 131a und 1.3 ml (9.5 mmol) Triethylamin wurden in 30 ml Methylenchlorid gelöst. Dann wurden unter Eiskühlung 0.65 g (4.12 mmol) p-Tolylsulfenylchlorid 135¹⁷¹ (hergestellt nach einer Vorschrift für Phenylsulfenylchlorid^{172a}), gelöst in 25 ml Methylenchlorid zugegeben. Man rührte die Lösung 16 h lang bei Raumtemp. und schüttelte sie je zweimal mit 2 N Natronlauge und Wasser aus. Die Methylenchloridphase wurde getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelrote Rückstand wurde an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe Super I, Methylen-

chlorid und Essigester) chromatographiert. Die mit Methylenchlorid eluierte violette Verbindung wurde verworfen. Dann eluierte man mit Essigester eine rote Fraktion, befreite sie vom Lösungsmittel und kristallisierte das entstandene rote Öl aus Toluol um. Ausb. 0.07 g (8%); rote unregelmäßige Kriställchen, Schmp. 223-224°C (aus Toluol).

$C_{30}H_{28}N_4S_2$	(508.7)	Ber.	C	70.83	H	5.55	N	11.01
		Gef.	C	71.38	H	5.63	N	11.16

MS (70 eV, 200°C): m/e = 508 (42%, M^+), 124 (68%, $C_7H_8S^+$), 91 (100%, $C_7H_7^+$)

36) 1,4,6-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrazino[2,3-b]-phenazinium-tetrafluoroborat (138)

0.5 g (3.4 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat 61a¹⁶⁵ wurden in 100 ml Nitromethan gelöst und 0.3 g (1.1 mmol) 131a zugegeben. Nach 10tägigem Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der dunkelrote Rückstand aus Acetonitril/Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.32 g (79%); metallisch glänzende grüne Nadelchen, Schmp. 255-257°C (aus Acetonitril).

$C_{17}H_{19}BF_4N_4$	(366.2)	Ber.	C	55.76	H	5.23	N	15.30
		Gef.	C	55.52	H	5.12	N	15.07

37) 1,4,6-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrazino[2,3-b]-phenazinium-7,7,8,8-tetracyanochinodimethanid (141)

Wie unter 28) beschrieben aus 1.0 g (3.0 mmol) 138 und 1.0 g (4.7 mmol) Lithiumtetracyanochinodimethanid¹¹⁵. Rohprodukt 0.97 g. Ausb. 0.59 g (41%); metallisch glänzende

grüne Nadeln, Schmp. 189-190°C (aus Acetonitril).

$C_{29}H_{23}N_8$	(483.6)	Ber.	C	72.03	H	4.79	N	23.17
		Gef.	C	72.19	H	5.11	N	22.55

38) 5,10-Dimethyl-2,3,5,10-tetrahydro-phenazin-2,3-dion
(149)

0.8 g (5 mmol) 4,5-Dimethoxy-o-benzochinon 45¹⁴⁶ wurden in 10 ml Methanol suspendiert, dann unter Stickstoff 1.35 g (10 mmol) N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin 129a¹⁷³ gelöst in 5 ml Methanol zugetropft. Das rotbraune Reaktionsgemisch wurde 1/2 h bei Raumtemp. gerührt, dann 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde 1.0 g eines rotbraunen Pulvers abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wurde aus Nitromethan umkristallisiert; die Analysenprobe wurde zweimal aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 0.6 g (52%); metallisch glänzende grüne breite Nadeln, Schmp. über 360°C, aber Zers. schon ab ca. 245°C (aus Nitromethan).

$C_{14}H_{12}N_2O_2$	(240.3)	Ber.	C	69.99	H	5.03	N	11.66
		Gef.	C	69.77	H	5.06	N	11.44

MS (70 eV, 210-220°C): m/e = 240 (7%, M⁺), 212 (24%, M-CO), 44 (100%, C₂H₄O⁺).

39) 5,14-Dihydro-5,14-dimethyl-chinoxalino[2,3-b]phenazin
(150a)

6.9 g (28.7 mmol) 149 wurden in 200 ml heißem Eisessig gelöst und 3.1 g (28.7 mmol) o-Phenylendiamin 122a in 100 ml Eisessig zugegeben. Das Gemisch wurde noch 1 1/2 h unter

Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei eine tiefblaue Lösung entstand. Dann wurde der Eisessig i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde in 700 ml siedendem Ethanol aufgenommen, mit 20 ml konz. Ammoniak und ca. 300 ml Wasser wieder gefällt und nach Abkühlen abgesaugt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen wurde im Heißeextraktor mit Cyclohexan extrahiert. Ausb. 4.16 g (46%); dunkelrotbraune Blättchen mit grünlichem Oberflächenglanz, Schmp. 245°C (aus Cyclohexan).

$C_{20}H_{16}N_4$	(312.4)	Ber.	C	76.90	H	5.16	N	17.94
		Gef.	C	76.76	H	5.20	N	17.86

MS (70 eV, 150°C): m/e = 312 (86%, M^+), 297 (100%, $M-CH_3$), 282 (25%, $M-2CH_3$).

40) 5,14-Dihydro-5,9,14-trimethyl-chinoxalino[2,3-b]-phenazin (150b)

Wie unter 39) beschrieben aus 0.9 g (3.8 mmol) 149 in 30 ml Eisessig und 0.46 g (3.8 mmol) 4-Methyl-o-phenylen-diamin 122c in 15 ml Eisessig, Fällern des Rohprodukts aus 100 ml Ethanol mit 5 ml konz. Ammoniak und 100 ml Wasser. Ausb. 0.31 g (25%); rote Nadelchen, Schmp. 220-221°C (aus Cyclohexan).

$C_{21}H_{18}N_4$	(326.4)	Ber.	C	77.27	H	5.56	N	17.17
		Gef.	C	76.82	H	5.70	N	16.97

MS (20 eV, 180°C): m/e = 326 (100%, M^+), 311 (52%, $M-CH_3$), 296 (6%, $M-2CH_3$).

41) 6,13-Dichlor-5,14-dihydro-5,14-dimethyl-chinoxalino-
[2,3-b]phenazin (151)

0.5 g (1.60 mmol) 150a und 2.2 ml (16 mmol) Triethylamin wurden in 200 ml Chloroform gelöst. Dann wurden 0.4 g (3.52 mmol) t-Butylhypochlorit, gelöst in 30 ml Chloroform, zugetropft. Nach 16stdg. Rühren wurden nochmals 0.3 g (2.76 mmol) t-Butylhypochlorit zugegeben. Nach weiteren 24 h Rühren wurde das rotviolette Reaktionsgemisch je zweimal mit 2 N Natronlauge und Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II, Methylenchlorid) chromatografiert. Die erste rote Bande wurde eluiert, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.24 g (39%); metallisch glänzende grüne Nadelchen, Schmp. 248-250°C, ab ca. 228°C Sublimation (aus Toluol).

$C_{20}H_{14}Cl_2N_4$	(381.3)	Ber.	C	63.00	H	3.70	N	14.70
		Gef.	C	63.15	H	3.47	N	14.52

42) 6,13-Bis-(4-tolylthio)-5,14-dihydro-5,14-dimethyl-
chinoxalino[2,3-b]phenazin (152)

Wie unter 35) beschrieben aus 0.5 g (1.6 mmol) 150a, 2.2 ml (16 mmol) Triethylamin in 200 ml Methylenchlorid und 1.3 g (8 mmol) 135^{171,172b} in 25 ml Methylenchlorid. Reaktionsdauer 3 Tage. Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II, Methylenchlorid). Das Rohprodukt wurde einmal aus Essigester und einmal aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.57 g (64%); rote Nadelchen, Schmp. 220-221°C (aus Toluol).

$C_{34}H_{28}N_4S_2$	(556.8)	Ber.	C	73.35	H	5.07	N	10.06	S	11.52
		Gef.	C	73.61	H	5.09	N	10.08	S	11.51

MS (70 eV, 190°C): m/e = 556 (22%, M⁺), 91 (100%, C₇H₇⁺), 39 (15%, C₃H₃⁺)

43) 5,12-Dihydro-2,3,9,10-tetramethyl-chinoxalino[2,3-b]-phenazin-(153)-dihydrochlorid

Zu 10.0 g (92.5 mmol) p-Benzochinon 53 in 40 ml Eisessig wurden 14.3 g (112 mmol) 4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin 122b in 20 ml Eisessig gegeben. Nach 2tägigem Rühren bei Raumtemp. wurde der Niederschlag abgesaugt, in 900 ml heißem Methanol gelöst und mit 10 ml konz. Ammoniak versetzt. Das Gemisch wurde einen Tag lang stehengelassen, dann konnten 4.7 g Rohprodukt abgesaugt werden. Zur Darstellung des Dihydrochlorids wurde 1 g (2.9 mmol 153) in 300 ml heißem Methanol suspendiert, die Suspension mit einigen ml konz. Salzsäure versetzt und heiß filtriert. Nach Abkühlen wurde abgesaugt und mit Ethanol und Ether gewaschen. Ausb. 0.93 g (19% bezogen auf Benzochinon); metallisch glänzende grüne Nadelchen, Schmp. über 360°C.

C ₂₂ H ₂₂ Cl ₂ N ₄	(413.4)	Ber.	C	63.93	H	5.36	N	13.55
		Gef.	C	64.22	H	5.75	N	13.34

44) Umsetzung von 150a mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (61a)

Zu einer Lösung von 0.6 g (4 mmol) 61a¹⁶⁵ in 30 ml Nitromethan wurden 0.5 g (1.6 mmol) 150a gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch sofort tiefblau färbte. Nach mehrstdg. Rühren bei Raumtemp. hatte sich ein metallisch glänzender grüner Niederschlag gebildet. Er wurde nach 5stdg. Rühren abgesaugt und mit Essigester und Ether gewaschen. Man erhielt 0.65 g metallisch glänzender grüner Kriställchen. 0.44 g davon wurden aus 300 ml 85proz. Ethanol umkristallisiert.

Ausb. 0.20 g; mikrokristallines dunkelviolettblaues Pulver, Schmp. über 360°C.

IR (KBr): 1084 cm^{-1} , UV/VIS (Acetonitril, Rohprodukt): λ_{max} = 626, 576, 540, 507, 355, 286, 274 nm, $^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH): δ = 7.64 (mc; 8H), 7.68 (mc; 2H), 4.18 (s; ca. 3H), 4.09 (s; ca. 3.8H).

45) 5,12-Dihydro-5,12-Dimethyl-7,14-diphenyl-chinoxalino-[2,3-b]phenazin-7,14-diium-bis-(tetrafluoroborat) (35a)*

2.78 g (18.8 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat 61a¹⁶⁵ wurden in 60 ml abs. Nitromethan gelöst und 3.28 g (7.5 mmol) Diphenylfluorindin 34b¹⁴⁹ zugegeben, wobei sich die Lösung sofort tiefblau färbte. Nach 5 Tagen Rühren bei Raumtemp. wurde abgesaugt, der Filterkuchen mit etwas Nitromethan gewaschen und die vereinigten Filtrate i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde aus ca. 350 ml 85 proz. Ethanol umkristallisiert. Nach ca. 20stdg. Stehen wurde abgesaugt und nacheinander mit 99 proz. Ethanol, Essigester und Ether gewaschen. Ausb. 1.24 g (26%); metallisch glänzende grüne oder kupferrote gefiederte Nadeln, Schmp. 332-335°C (aus 85 proz. Ethanol).

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4$	(640.2)	Ber.	C	60.04	H	4.09	N	8.75
		Gef.	C	59.91	H	4.11	N	8.50

46) 5,12-Diethyl-5,12-dihydro-7,14-diphenyl-chinoxalino-[2,3-b]phenazin-7,14-diium-bis-(tetrafluoroborat) (35b)*

2.4 g (12.6 mmol) 61b¹⁶⁶ wurden in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und 2.18 g (5 mmol) Diphenylfluorindin 34b¹⁴⁹ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 1/2 Monate bei Raumtemp. unter Luftausschluß stehengelassen, dann in

* Zur Nomenklatur s. S. 179

Methylenchlorid suspendiert, abgesaugt, mit Methylenchlorid und Ether gewaschen und dreimal aus 85 proz. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (12%); Gemisch metallisch glänzender grüner und dunkelviolettroter gefiederter Nadeln, Schmp. 314-315°C (aus 85 proz. Ethanol).

$C_{34}H_{30}B_2F_8N_4$	(688.2)	Ber.	C	61.11	H	4.53	N	8.38
		Gef.	C	61.20	H	4.64	N	8.28

47) 5,12-Dimethyl-7,14-diphenyl-5,7,12,14-tetrahydro-chinoxalino[2,3-b]phenaziniumyl-tetrafluoroborat (156)

0.68 g (1.06 mmol) 35a wurden in 50 ml Acetonitril gelöst und unter Stickstoff langsam 1.1 ml einer frisch bereiteten 1 mmolaren Lösung von Natrium-dihydronaphthylid^{172b} in Tetrahydrofuran zugetropft. Es wurde ca. 15 h lang gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Um entstandenes Naphthalin, ein orange fluoreszierendes Nebenprodukt und Natriumtetrafluoroborat zu entfernen, wurde der Rückstand zweimal mit je etwa 50 ml Ether, dann mit Wasser gewaschen. Der blauschwarze Rückstand wurde zweimal aus 85 proz. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.13 g (23%); grünscharze Nadeln, Schmp. 236-239°C (aus 85 proz. Ethanol).

$C_{32}H_{26}BF_4N_4$	(553.4)	Ber.	C	69.45	H	4.74	N	10.12
		Gef.	C	68.15	H	4.91	N	10.08

48) 5,12-Dihydro-5,12-dimethyl-7,14-diphenyl-chinoxalino-[2,3-b]phenazin-7,14-dium-bis-(7,7,8,8-tetracyano-chinodimethanid) (158)

Wie unter 28) beschrieben aus 0.64 g (1 mmol) 35a und 0.42 g (2 mmol) Lithium-tetracyano-p-chinodimethanid¹¹⁵. Das Rohprodukt wurde aus 300 ml Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 0.35 g (40%); metallisch glänzende hellrotviolette Nadelchen, Schmp. Zers. ab 205°C (aus Acetonitril).

$C_{56}H_{34}N_{12}$	(875.0)	Ber.	C	76.87	H	3.92	N	19.21
		Gef.	C	76.97	H	4.13	N	19.07

49) 5,16-Dihydro-5,16-dimethyl-benzo[b]chinoxalino[2,3-b]phenazin (160)

Wie unter 39) beschrieben aus 0.9 g (3.8 mmol) 149 in 25 ml Eisessig und 0.6 g (3.8 mmol) 2,3-Naphthalindiamin (159) in 10 ml Eisessig. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch noch 16 h lang bei Raumtemp. gerührt. Die Extraktion erfolgte mit Toluol und mit Essigester. Das Rohprodukt wurde aus Toluol/Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 0.29 g (21%); rote Nadeln mit metallisch grünem Oberflächenglanz, Schmp. 307-308°C (aus Toluol/Cyclohexan).

$C_{24}H_{18}N_4$	(362.4)	Ber.	C	79.53	H	5.01	N	15.46
		Gef.	C	77.18	H	5.07	N	15.28

MS (20 eV, 210°C): m/e = 362 (100%, M^+), 347 (57%, $M-CH_3$), 242 (97%).

$C_{24}H_{18}N_4$	Ber.	362.15315	Gef.	362.152	(MS)
-------------------	------	-----------	------	---------	------

50) 1,4-Bis-(1,3-dithiolan-2-yliden)-cyclohexan-2,3,5,6-tetraon (175)

1.2 g (5mmol) Dithioliumsalz 168b (hergestellt aus 1,3-Dithiolan-2-thion¹⁷⁴ analog Lit.¹⁷⁵) und 0.70 g (5 mmol) 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon (101) wurden in einem Gemisch aus 5 ml Eisessig und 1 ml Pyridin 20 min lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen

wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit viel Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.52 g (75%); leuchtend gelbes Pulver, Schmp. über 360°C.

$C_{12}H_8O_4S_4$	(344.4)	Ber.	C	41.84	H	2.34
		Gef.	C	42.43	H	2.55

MS (70 eV, 240–250°C): $m/e = 344$ (2%, M^+), 60 (41%, $C_2H_4S^+$), 44 (100%, $C_2H_4O^+$).

51) 1,4-Bis[(4,5-bis-(methylthio)-1,3-dithiol-2-yliden)]-cyclohexan-2,3,5,6-tetraon (176)

Wie unter 50) beschrieben aus 1.64 g (5 mmol) 172¹⁷⁵ und 0.35 g (2.5 mmol) 101. Das Rohprodukt wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert. Ausb. 0.68 g (52%); rotbraunes mikrokristallines Pulver, Schmp. über 360°C (aus Nitrobenzol).

$C_{16}H_{12}O_4S_8$	(524.8)	Ber.	C	36.62	H	2.30	S	48.88
		Gef.	C	36.74	H	2.33	S	49.07

MS (20 eV, 280°C): $m/e = 524$ (1%, M^+), 76 (100%, CS_2^+), 48 (100%, CH_4S^+).

52) 1,4-Bis-(4-phenyl-1,3-dithiol-2-yliden)-cyclohexan-2,3,5,6-tetraon (177)

Wie unter 50) beschrieben aus 1.52 g (4.7 mmol) 173¹⁷⁶ und 0.31 g (2.2 mmol) 101. Das Rohprodukt wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert. Ausb. 1.16 g (50%); rotes Pulver, Schmp. über 360°C (aus Nitrobenzol).

$C_{24}H_{12}O_4S_4$ (492.6)	Ber.	C	58.52	H	2.46	S	26.04
	Gef.	C	58.28	H	2.62	S	25.99

MS (20 eV, 300°C): m/e = 492 (22%, M^+), 123 (100%, $C_7H_7S^+$)
77 (89%, $C_6H_5^+$).

53) 1,4-Bis-(5-phenyl-1,2-dithiol-3-yliden)-cyclohexan-
2,3,4,5-tetraon (178)

Wie unter 50) beschrieben aus 3.25 g (10 mmol) 174¹⁷⁸ und
0.70 g (5 mmol) 101 in 10 ml Eisessig und 2 ml Pyridin.
Das Rohprodukt wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert.
Ausb. 2.1 g (85%); rotbraunes Pulver, Schmp. über 360°C
(aus Nitrobenzol).

$C_{24}H_{12}O_4S_4$ (492.6)	Ber.	C	58.52	H	2.46	S	26.04
	Gef.	C	58.60	H	2.78	S	26.02

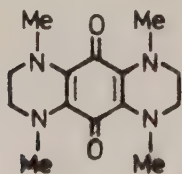
MS (70 eV, 260°C): m/e = 492 (55%, M^+), 123 (72%, $C_7H_7S^+$),
77 (100%, $C_6H_5^+$).

* Für diese Dikationsalze ist auch eine andere Bezeichnungsmöglichkeit, bei der der Name des Dikationsformal durch Abzug zweier Elektronen von einem entsprechenden Diradikal gebildet wird¹⁷⁸. Man erhält so die Namen:

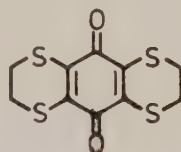
- 70/71 1,2,3,4,4a,5,6,7,8,9,10,10a-Dodekahydro-5,10-dioxo-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-4a,10a-diylum-bis-(tetrafluoroborat) / -bis-(trifluormethylsulfonat)
- 90 1,2,3,4,4a,5,6,7,8,9,10,10a-Dodekahydro-5,10-diacetoxy-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-4a,10a-diylum-bis-(tetrafluoroborat)
- 91 1,2,3,4,4a,5,6,7,8,9,10,10a-Dodekahydro-5,10-dimethoxy-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-4a,10a-diylum-bis-(tetrafluoroborat)
- 111 1,4,4a,5,9,9a-Hexahydro-1,4-dimethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-4a,9a-diylum-bis-(tetrafluoroborat)
- 112 1,4,4a,5,9,9a-Hexahydro-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-g]chinoxalin-4a,9a-diylum-bis-(tetrafluoroborat)
- 35a 5,12-Dimethyl-7,14-diphenyl-5,5a,7,12,14,14a-hexahydro-chinoxalino[2,3-b]phenazin-5a,14a-diylum-bis-(tetrafluoroborat)
- 35b 5,12-Diethyl-7,14-diphenyl-5,5a,7,12,14,14a-hexahydro-chinoxalino[2,3-b]phenazin-5a,14a-diylum-bis-(tetrafluoroborat)

D ZUSAMMENFASSUNG

- 1) Tetradonorsubstituierte p-Benzochinone (52, 57), in denen die Donorgruppen in einen Sechsring eingebaut sind und daher in bestmöglicher Konjugation mit dem Chinonsystem stehen, können durch Umsetzung von Tetramethoxy-p-benzochinon mit N,N'-Dimethylethylendiamin beziehungsweise von Chloranil mit Ethandithiol hergestellt werden.

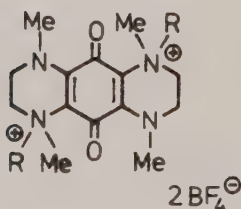


52



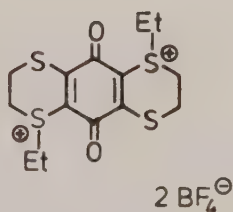
57

- 2) Die Alkylierung dieser Chinone mit Trialkyloxoniumsalzen 61 findet nicht am Carbonylsauerstoff, sondern an den Amino- beziehungsweise den Mercaptogruppen statt. Es entstehen Dikationsalze (62, 66).



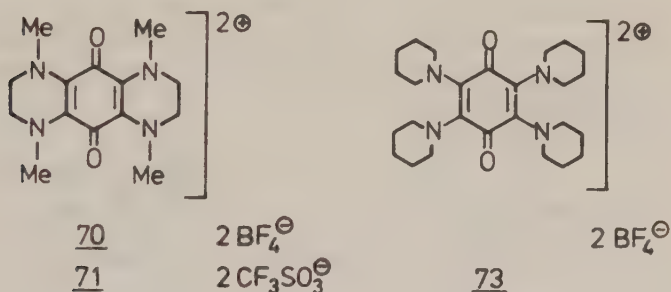
62

b: R = Me
c: R = Et

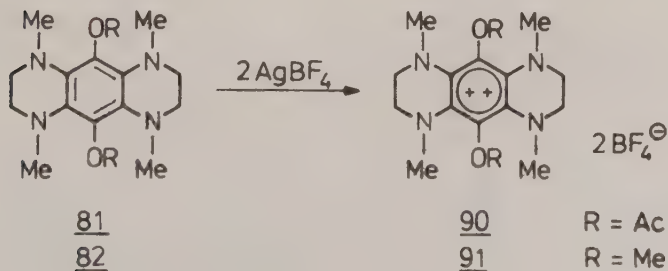


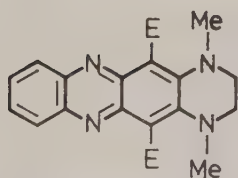
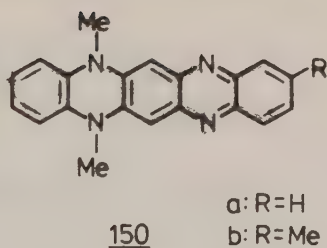
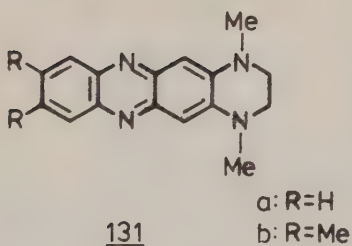
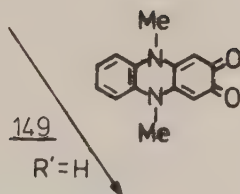
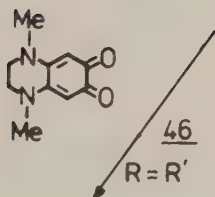
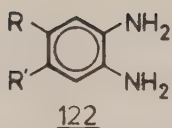
66

- 3) Tetraamino-p-benzochinone (52, 29c) lassen sich zu tiefvioletten p-Benzochinondikationsalzen (70, 71, 73) oxidieren. Dies sind die ersten Derivate von Chinondikationen. Kristallisiert sind sie monatelang unzersetzt haltbar. Tetrathiochinone konnten nicht zu Dikationsalzen oxidiert werden.

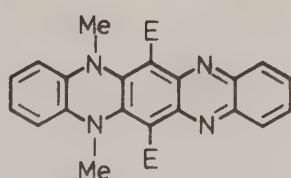


- 4) Tetradonorsubstituierte p-Benzochinone lassen sich durch reduktive Acetylierung zu donorsubstituierten Benzolen umsetzen. Die Oxidation dieser Benzolderivate zu Benzoldikationen gelingt bei Verbindungen, die vier in Sechsringe eingebaute Aminogruppen tragen (81, 82). Die entstandenen Dikationsalze (90, 91) sind in Lösung zersetzlich, in kristallisierter Form aber monatelang unzersetzt haltbar.



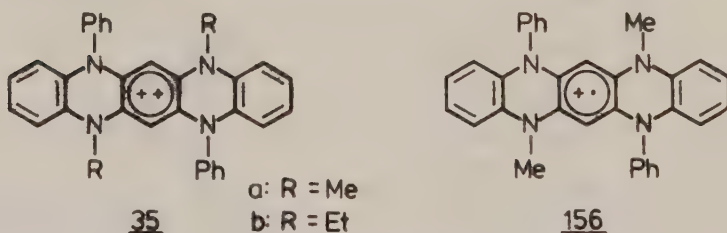


- 132 E = Cl
133 E = Br
136 E = SMe
137 E = STolyl

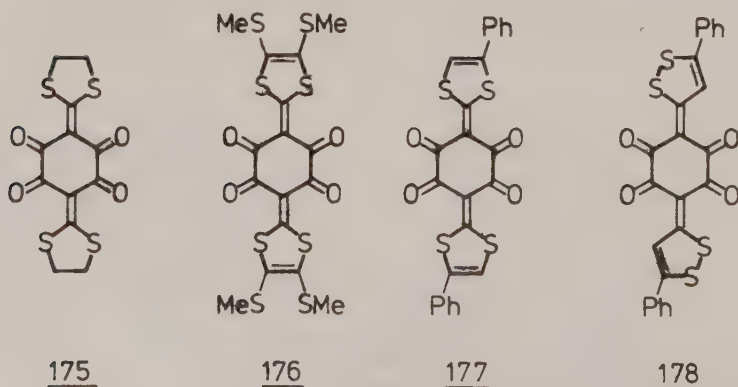


- 151 E = Cl
152 E = STolyl

- 7) Weitere Benzoldikationenderivate (35) entstehen durch doppelte N-Alkylierung von Diphenylfluorindin. Die Dikationsalze 35 sind auch in Lösung stabil und zeichnen sich durch ein besonders intensives längstwelliges Absorptionsmaximum aus. Elektrochemisch (Cyclovoltammogramm) lassen sich 35a und 35b reversibel zu den Radikalkationen und Neutralverbindungen reduzieren. Die chemische Reduktion von 35a zu einem isolierbaren Radikalkationsalz (156) geschieht mit Natrium-dihydronaphthylid.



- 8) 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon reagiert mit Dithioli-umsalzen zu schwerlöslichen Cyclohexantetraonderivaten (175 - 178), die den [6]Radialenen zuzuordnen sind.



E LITERATURVERZEICHNIS

- 1) a) E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931).
b) E. Hückel, Z. Physik 76, 628 (1932).
c) E. Hückel, Z. Physik 83, 632 (1933).
- 2) a) R. Breslow, Chem. Eng. News 43, 90 (1965).
b) R. Breslow, Acc. Chem. Res. 6, 393 (1973).
- 3) M.J.S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, Mc Graw-Hill, New York 1969.
- 4) R.G. Lawler und C.V. Ristagno, J. Am. Chem. Soc. 91, 1534 (1969).
- 5) D.M. Brouwer und J.A. van Doorn, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 91, 1110 (1972).
- 6) K. Müllen, Helv. Chim. Acta 59, 1357 (1976).
- 7) F. Sondheimer, Acc. Chem. Res. 5, 81 (1972).
- 8) K. Müllen, Chem. Rev. 84, 603 (1984).
- 9) R.H. Mitchell, C.E. Klopfenstein und V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. 91, 4931 (1969).
- 10) E.S. Pysh und N.C. Yang, J. Am. Chem. Soc. 85, 2124 (1963).
- 11) N.V. Vasil'eva, V.F. Starichenko und V.A. Koptjug, Zh. Org. Khim. 21, 804 (1985); J. Org. Chem. USSR 21, 729 (1985).
- 12) a) W.C. Neikam und M.M. Desmond, J. Am. Chem. Soc. 86, 4811 (1964).
b) A. Streitwieser, J. Phys. Chem. 66, 368 (1962).
- 13) a) D.H. Evans, Acc. Chem. Res. 10, 313 (1977).
b) G.A. Mabbott, J. Chem. Educ. 60, 697 (1983).
c) P.T. Kissinger, W.R. Heineman, J. Chem. Educ. 60, 702 (1983).

- 13) d) J. Heinze, Angew. Chem. 96, 823 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23, 831 (1984).
- 14) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 3, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 15) N.L. Weinberg und H.R. Weinberg, Chem. Rev. 68, 449 (1968).
- 16) O. Edlund, P.O. Kinell, A. Lund und A. Shimizu, J. Chem. Phys. 46, 3679 (1967).
- 17) M. Iwasaki, K. Toriyama und K. Nunome, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 320.
- 18) J.R. Appling, G.W. Burdick, M.J. Hayward, L.E. Abbay und T.F. Moran, J. Phys. Chem. 89, 13 (1985).
- 19) D.A. Forsyth und G.A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 98, 4086 (1976).
- 20) B.A. Hess und L.J. Schaad, Pure Appl. Chem. 52, 1471 (1980).
- 21) W.D. Hobey, J. Org. Chem. 37, 1137 (1972).
- 22) J-i. Aihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 1427 (1976).
- 23) a) R. Gompper und G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 824 (1968).
b) R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold und H.U. Wagner, Tetrahedron 32, 629 (1976).
c) R. Gompper, S. Mensch und G. Seybold, Angew. Chem 87, 711 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 704 (1975).
- 24) R. Hoffmann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 240.
- 25) M.J.S. Dewar und M.K. Holloway, J. Am. Chem. Soc. 106, 6619 (1984).
- 2) a) H. Hogeveen und P.W. Kwant, Tetrahedron Lett. 1973, 1665.

- 26) b) H. Hogeveen und P.W. Kwant, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3747.
c) H. Hogeveen und P.W. Kwant, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2208 (1974).
- 27) E. Wasserman, R.S. Hutton, V.J. Kuck und E.A. Chandross, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1965 (1974).
- 28) a) S. Hünig und W. Daum, *Chem. Ber.* 88, 1238 (1955).
b) S. Hünig und P. Richters, *Chem. Ber.* 91, 442 (1958).
- 29) R. Breslow, P. Maslak und J.S. Thomaides, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6453 (1984).
- 30) R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* 54, 927 (1982).
- 31) a) P.L. Nordio, Z.G. Soos und H.M. Mc Connell, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 17, 237 (1966).
b) H.M. Mc Connell, *J. Chem. Phys.* 39, 1910 (1963).
- 32) a) M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J.M. Mc Bride, J. O'Neill, R. Breslow, J.M. Hoffmann, C. Perchonock, E. Wasserman, R.S. Hutton und V.J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3017 (1973).
b) R. Breslow, R. Hill und E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5349 (1964).
- 33) R. Gompper und H. Glöckner, *Angew. Chem.* 96, 48 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 23, 53 (1984).
- 34) R. Gompper und T. Geßner, *Angew. Chem.* 97, 996 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 24, 982 (1985).
- 35) R. Breslow, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 125, 261 (1985).
- 36) a) H. Iwamura, *Pure Appl. Chem.* 58, 187 (1986).
b) T. Sugawara, S. Bandow, K. Kimura, H. Iwamura und K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 368 (1986).
- 37) vgl. G.A. Olah und M.B. Comisarow, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5682 (1964).

- 38) D. Lloyd und H. Mc Nab, *Angew. Chem.* 88, 496 (1976);
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 459 (1976).
- 39) N. Sengüler, Dissertation, Universität München, 1984.
- 40) R. Gompper und N. Sengüler, *Tetrahedron Lett.* 24, 3567 (1983).
- 41) R. Gompper, R. Binder und H.-U. Wagner, *Tetrahedron Lett.* 27, 691 (1986).
- 42) R. West und H.Y. Niu, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1324 (1962).
- 43) Sumitomo Chemical Co, Ltd. (Erf. K. Koga und K. Abe), *Japan. Kokai* 75 13,413 (12. Feb. 1975) [*Chem. Abstr.* 89, 26020 u (1978)].
- 44) z.B.
- a) Cassella & Co, D.R.P. 142 565 (20.06.1902) [*Chem. Zentralbl.* 1903 II,84].
- b) F. Kehrman und P. Leuzinger, *Helv. Chim. Acta* 6, 239 (1923).
- c) Eastman Kodak Co. (Erf. J.M. Straley und R.C. Harris), US-Pat. 3,390,948 (02. Jul. 1968) [*Chem. Abstr.* 69, 107610 a (1968)].
- d) Eastman Kodak Co. (Erf. C.E. Osborne und E.R. Shelton), Brit. Pat. 1,159,130 (23. Jul. 1969) [*Chem. Abstr.* 71, 125984 w (1969)].
- e) Eastman Kodak Co. (Erf. J.M. Straley und R.C. Harris), Brit. Pat. 1,168,461 (29. Okt. 1969) [*Chem. Abstr.* 72, 134157 b (1970)].
- 45) *Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim.
- a) R. Raue, Bd. 8, S. 222ff., 1974.
- b) D. Gericke und M. Schorr, Bd. 9, S. 709, 1975.
- c) H. Otten und H. Plümpe, Bd. 9, S. 275, 1975.
- 46) T.J. Curphey und K.S. Prasad, *J. Org. Chem.* 37, 2259 (1972).

- 47) W. Kaim, *Heterocycles* 23, 1363 (1985).
- 48) E. Weitz und K. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 59, 432 (1926).
- 49) K. Deichert und S. Hünig, *Angew. Chem.* 90, 927 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 17, 875 (1978).
- 50) C. Wurster und R. Sendtner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 12, 1803 (1879).
- 51) a) E. Weitz und K. Fischer, *Angew. Chem.* 38, 1110 (1925).
b) E. Weitz, *Angew. Chem.* 66, 658 (1954).
- 52) a) J. Perlstein, *Angew. Chem.* 89, 534 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 16, 519 (1977).
b) A.F. Garito und A.J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* 7, 232 (1974).
c) J.B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* 12, 79 (1979).
d) M. Hanack und G. Pawlowski, *Naturwiss.* 69, 266 (1982).
e) F. Wudl, *Pure Appl. Chem.* 54, 1051 (1982).
f) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* 17, 227 (1984).
g) J.M. Williams, M.A. Beno, H.H. Wang, P.C.W. Leung, T.J. Emge, U. Geiser und K.D. Carlson, *Acc. Chem. Res.* 18, 261 (1985).
- 53) L.R. Melby, *Can. J. Chem.* 43, 1448 (1965).
- 54) M.R. Bryce und L.C. Murphy, *Nature* 309, 119 (1984).
- 55) *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart.
a) H. Ulrich und R. Richter, Bd. 7/3a, 1977, S. 385ff.
b) H. Ulrich und R. Richter, Bd. 7/3a, 1977, S. 441.
c) H. Ulrich und R. Richter, Bd. 7/3a, 1977, S. 478.
c) H. Ulrich und R. Richter, Bd. 7/3a, 1977, S. 446.
e) C. Grundmann, Bd. 7/3b, 1979, S. 178.
f) H. Ulrich und R. Richter, Bd. 7/3a, 1977, S. 652.
g) W. Bunge, Bd. I/2, 1959, S. 765.

- 56) K. Wallenfels und W. Draber, Chem. Ber. 90, 2819 (1957).
- 57) a) G. Schill, U. Keller und H. Fritz, Chem. Ber. 116, 3675 (1983).
b) G. Schill und L. Tafelmair, Synthesis 1971, 546
- 58) V.S. Martynov, A.N. Makarova und A.Ya. Berlin, Zh. Org. Khim. 3, 1675 (1967); J. Org. Chem. USSR. 3, 1630 (1967).
- 59) J.L. Sammis, J. Am. Chem. Soc. 27, 1120 (1905).
- 60) J.J. Tjepkema, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 71, 853 (1952).
- 61) K. Fickentscher, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 302, 285 (1969).
- 62) W.E. Hahn und L. Wojciechowski, Roczn. Chem. 41, 1067 (1967); [Chem. Abstr. 68, 59510 y (1968)].
- 63) K. Wallenfels und W. Draber, Tetrahedron 20, 1889 (1964).
- 64) K. Wallenfels und W. Draber, Angew. Chem. 70, 313 (1958).
- 65) E. Miller Layton, R.D. Kross und V.A. Fassel, J. Chem. Phys. 25, 135 (1956).
- 66) J. Trotter, Acta Crystallogr. 13, 86 (1960).
- 67) E. Charney und E.D. Becker, J. Chem. Phys. 42, 910 (1965).
- 68) M. Klessinger, Theor. Chim. Acta 5, 251 (1966).
- 69) M.S. Ramachandran, U.C. Singh, N.R. Subbaratnam und V.K. Kelkar, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 88, 155 (1979) [Chem. Abstr. 91, 81213 a (1979)].
- 70) D. Leupold und S. Dähne, Theor. Chim. Acta 3, 1 (1965).

- 71) a) S. Kulpe, D. Leupold und S. Dähne, *Angew. Chem.* 78, 639 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 5, 599 (1966).
b) S. Kulpe und S. Dähne, *Acta Crystallogr., Sect. B* 34, 3616 (1978).
- 72) R. Radeglia und S. Dähne, *Z. Chem.* 13, 474 (1973).
- 73) S. Kulpe, *Angew. Chem.* 93, 283 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 20, 271 (1981).
- 74) H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, New York 1984.
a) S. 88ff. b) S. 281 c) S. 286
- 75) R. Radeglia, *J. Prakt. Chem.* 315, 1121 (1973).
- 76) R. Neidlein, W. Kramer und R. Leidholt, *Helv. Chim. Acta* 66, 2285 (1983).
- 77) J. Fabian und H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1980.
a) S. 90 b) S. 95 c) S. 188
- 78) S. Dähne und M. Seebacher, *Z. Chem.* 12, 141 (1972).
- 79) M. Brookhart, G.C. Levy und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1735 (1967).
- 80) D. Bruck, A. Minsky, A. Dagan und M. Rabinowitz, *Tetrahedron Lett.* 22, 3545 (1981).
- 81) J.R. Bolton, A. Carrington und J. dos Santos-Veiga, *Mol. Phys.* 5, 465 (1962).
- 82) J. Dabrowski, K. Kamienska-Trela und L. Kozerski, *Org. Mag. Res.* 6, 43 (1974).
- 83) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1973.
a) S. 215 b) S. 327 c) S. 383
- 84) H.W. Moore und R.J. Wikholm, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5049.
- 85) K.-Y. Zee-Cheng und C.C. Cheng, *J. Med. Chem.* 13, 264 (1970).

- 86) a) H. Chandra und M.C.R. Symons, J. Chem. Soc.,
Chem. Commun. 1983, 29
b) H. Chandra und M.C.R. Symons, J. Chem. Soc.,
Chem. Commun. 1984, 1044.
- 87) M.C. Depew, L. Zhongli und J.K.S. Wan, J. Am. Chem.
Soc. 105, 2480 (1983).
- 88) M.T. Craw, M.C. Depew und J.K.S. Wan, Phosph. Sulfur
25, 369 (1985).
- 89) a) H. Bock, P. Hänel, W. Kaim und U. Lechner-Knob-
lauch, Tetrahedron Lett. 26, 5115 (1985).
b) H. Bock, persönliche Mitteilung.
- 90) H. Wagner und H. Berg, J. Electroanal. Chem. 2, 452
(1961).
- 91) D.S. Polcyn und I. Shain, Anal. Chem. 38, 370 (1966).
- 92) R.L. Myers und I. Shain, Anal. Chem. 41, 980 (1969).
- 93) a) N. Wiberg und J.W. Buchler, Angew. Chem. 74, 490
(1962).
b) N. Wiberg und J.W. Buchler, Chem. Ber. 96, 3223
(1963).
- 94) K. Kuwata und D.H. Geske, J. Am. Chem. Soc. 86, 2101
(1964).
- 95) J.M. Fritsch, H. Weingarten und J.D. Wilson, J. Am.
Chem. Soc. 92, 4038 (1970).
- 96) R. Robinson und C. Vasey, J. Chem. Soc. 1941, 660
- 97) M. Kulka, Can. J. Chem. 40, 1235 (1962).
- 98) F. Maiolo, L. Testaferri, M. Tiecco und M. Tingoli,
J. Org. Chem. 46, 3070 (1981).
- 99) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Metho-
den in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart
1979.
a) S. 259 b) S. 236
- 100) K.N. Scott, J. Magn. Res. 6, 55 (1972).

- 101) G.M. Barrow, J. Chem. Phys. 21, 2008 (1953).
- 102) a) O. Hammerich und V.D. Parker, J. Am. Chem. Soc. 96, 4289 (1974).
b) O. Hammerich und V.D. Parker, Electrochimica Acta 18, 537 (1973).
- 103) K. Bichlmayer, Dissertation, Universität München 1979.
- 104) Z. Arnold, Coll. Czech. Chem. Commun. 38, 1168 (1973).
- 105) E. Bacher, Dissertation, Universität München, 1984
- 106) W. Grahn, Z. Naturforsch., Teil B 31, 1641 (1976).
- 107) R. Nietzki und E. Müller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22, 440 (1889).
- 108) z.B. F. De Schryver und C.S. Marvel, J. Polymer Sci., Part A-I 5, 545 (1967) [Chem. Abstr. 66, 105409 f (1967)].
- 109) R. Nietzki, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 1357 (1895).
- 110) J. Harley-Mason und A.H. Laird, Tetrahedron 7, 70 (1959).
- 111) a) H. Weil-Malherbe und A.D. Bone, Biochem. J. 51, 311 (1952).
b) H. Weil-Malherbe und A.D. Bone, Biochem. J. 58, 132 (1954).
c) H. Weil-Malherbe und A.D. Bone, Biochem. J. 67, 65 (1957).
- 112) H. Glöckner, Dissertation, Universität München, 1986.
- 113) E. Kottmair, Dissertation, Universität München, 1982.
- 114) L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson und W.E. Mochel, J. Am. Chem. Soc. 84, 3374 (1962).
- 115) D.S. Acker und W.R. Hertler, J. Am. Chem. Soc. 84, 3370 (1962).

- 116) J.S. Chappell, A.N. Bloch, W.A. Bryden, M. Maxfield, T.O. Poehler und D.O. Cowan, J. Am. Chem. Soc. 103, 2442 (1981).
- 117) E. Fanghänel, G. Schukat, J. Schützendübel und W. Humsch, J. Prakt. Chem. 325, 976 (1983).
- 118) a) Y. Iida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 71 (1969).
b) Y. Iida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 637 (1969).
- 119) O. Fischer und E. Hepp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23, 841 (1870).
- 120) J.M. Dechary, E. Kun und H.C. Pitot, Anal. Chem. 26, 449 (1954).
- 121) A. Sugimoto, K. Inoue und H. Inoue, Nippon Kagaku Kaishi 1973, 2429 [Chem. Abstr. 80, 70777 j (1974)].
- 122) O. Fischer und C. Giesen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 2489 (1897).
- 123) G.A. Swan und D.G.I. Felton in A. Weissberger (Ed.), Chem. Heterocycl. Compd. 11 (1957).
a) S. 109 b) S. 118ff. c) S. 149ff.
d) S. 509ff.
- 124) F. Kehrmann und M. Cordone, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 3009 (1913).
- 125) V.C. Barry, J.G. Belton, M.L. Conalty, J.M. Denny, D.W. Edward, J.F. O'Sullivan, D. Twomey und F. Winder, Nature 179, 1013 (1957).
- 126) C.-T. Chen und J.C.-Y. Hung, Bull. Int. Chem. Acad. Sinica 16, 13 (1969) [Chem. Abstr. 72, 66897 r (1970)].
- 127) a) V.C. Barry, J.G. Belton, J.F. O'Sullivan und D. Twomey, J. Chem. Soc. 1956, 888.
b) V.C. Barry, J.G. Belton, J.F. O'Sullivan und D. Twomey, J. Chem. Soc. 1959, 3217.

- 128) G. Franke, 9. Int. Farbensymposium Engelberg 23.-26. 9.1985, Programm und Abstracts, S. 20.
- 129) a) O. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 930 (1901).
b) O. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 552 (1904).
c) O. Fischer, und O. Veiel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 320 (1905).
- 130) F. Krollpfeiffer, W. Graulich und A. Rosenberg, Liebigs Ann. Chem. 542, 1 (1939).
- 131) a) H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch und K.-E. Kling, Chem. Ber. 83, 87 (1950).
b) E. Schneider, Chem. Ber. 84, 911 (1951).
- 132) G. Lechner, Dissertation, Universität München, 1984.
- 133) R. Guggenberger, Dissertation, Universität München, 1985.
- 134) J. Meier, Dissertation, Universität München, 1985.
- 135) E.F.G. Harington und I.J. Lawrenson, Spectrochim. Acta 21, 1010 (1965).
- 136) E.R. Cole, G. Crank und E. Lye, Aust. J. Chem. 31, 2675 (1978).
- 137) A. Lange, P. Tavan, D. Schröder und H. Baumgärtel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, 78 (1981).
- 138) C. Stammer und A. Taurins, Spectrochim. Acta 19, 1625 (1963).
- 139) D.J. Blears und S.S. Danyluk, Tetrahedron 23, 2927 (1967).
- 140) a) F. Kehrmann, E. Havas und E. Grandmougin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 2802 (1913).
b) F. Kehrmann, E. Havas und E. Grandmougin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 1881 (1914).
- 141) K.C. Brown, J.F. Corbett und N.A. Loveless, Spectrochim. Acta, Part A 35, 421 (1979).

- 142) S. Dutt, J. Chem. Soc. 1926, 1171.
- 143) G.M. Badger und R. Pettit, J. Chem. Soc. 1951, 3211.
- 144) a) F. Kehrmann und H. Bürgin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29, 1820 (1896).
b) F. Kehrmann und H. Duret, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 2442 (1898).
- 145) H. Beecken und H. Musso, Chem. Ber. 94, 601 (1961).
- 146) H.-W. Wanzlick und U. Jahnke, Chem. Ber. 101, 3744 (1968).
- 147) N.K. Goswami und R.R. Gupta, Indian J. Chem., Sect. B 25B, 365 (1982).
- 148) O.N. Witt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20, 1538 (1887).
- 149) O. Fischer und E. Hepp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 293 (1895).
- 150) H. Wahl, M.-T. Le Bris und D. Berkovitch, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 1289.
- 151) F. Kehrmann und B. Guggenheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 1217 (1901).
- 152) z.B. K.A. Eyada, Metab. Pediatr. Ophthalmol. 5, 99 (1981) [Chem. Abstr. 95, 144121 z (1981)].
- 153) M.A. Fox und T.A. Voynick, J. Org. Chem. 46, 1235 (1981).
- 154) H.-U. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 155) S. Kawai und A. Ikegami, Nippon Kagaku Zasshi 80, 555 (1959) [Chem. Abstr. 55, 3599 b (1961)].
- 156) R. Gompper und H. Euchner, Chem. Ber. 99, 527 (1966).
- 157) Kodak, Soc. Anon., Belg. Pat. 660,252 (16.06.1965) [Chem. Abstr. 64, 2197 g (1966)].
- 158) W.L. Mosby und M.L. Silva, J. Chem. Soc. 1964, 3990.
- 159) G.B. Ansell, J. Chem. Soc. B 1969, 729.

- 160) Eastman Kodak Co. (Erf. D.W. Heseltine und L.G.S. Brooker), US-Pat. 3,140,951 (14.07.1964) [Chem. Abstr. 61, P 10817 b (1964)].
- 161) R. Gompper und E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965).
- 162) Y. Gaoni und E. Wenkert, J. Org. Chem. 31, 3809 (1966).
- 163) Organikum, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 783ff..
- 164) R. Huot und P. Brassard, Can. J. Chem. 52, 838 (1974).
- 165) T.J. Curphey, Org. Synth. 51, 142 (1971).
- 166) H. Meerwein, Org. Synth. 46, 113 (1966).
- 167) K. Wallenfels und W. Draber, Liebigs Ann. Chem. 667, 55 (1963).
- 168) L. Testaferri, M. Tingoli und M. Tiecco, J. Org. Chem. 45, 4376 (1980).
- 169) M.J. Mintz und C. Walling, Org. Syth. 49, 9 (1969).
- 170) a) H. Meerwein, K.F. Zenner und R. Gipp, Liebigs Ann. Chem. 688, 67 (1965).
b) S.H. Smallcombe und M.C. Caserio, J. Am. Chem. Soc. 93, 5826 (1971).
- 171) F. Kurzer und J.R. Powell, Org. Synth. 35, 99 (1955).
- 172) M. Fieser und C.F. Fieser, Reagents for Organic Syntheses a) 5, 523 (1975) b) 1, 711 (1969).
- 173) G.W.H. Cheeseman, J. Chem. Soc. 1955, 3308.
- 174) A. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 123, 83 (1862).
- 175) P.R. Moses und J.O. Chambers, J. Am. Chem. Soc. 96, 945 (1974).
- 176) E. Campaigne, R.D. Hamilton und N.W. Jacobsen, J. Org. Chem. 29, 1708 (1964).

- 177) E. Campaigne und R.D. Hamilton, J. Org. Chem. 29,
2877 (1964).
- 178) D. Hellwinkel, Die systematische Nomenklatur der Or-
ganischen Chemie, Springer, Berlin, Heidelberg, New
York 1978, S. 79.

LEBENS LAUF

Rudolf Binder

geboren am 14.12.1956 in München
verheiratet seit dem 25.10.1982 mit
Sigrid Binder, geb. Bielmeier

Eltern: Rudolf Binder, Handlungsbevollmächtigter
Gerda Binder, geb. Weingärtner

Schule: 1963-1967 Volksschule in München
1967-1976 Maria-Theresia-Gymnasium (math.-
naturwiss.) in München; Juni 1976 Abitur

Universität: November 1976 Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-Maximilians Universität München
Mai 1979 Diplom-Vorprüfung
Mai 1981 Diplom-Hauptprüfung
Juli 1981 bis Mai 1982 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Rudolf Gompper
seitdem Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Rudolf Gompper

Assistenten-
tätigkeit Juli 1981 bis Mai 1982 Tätigkeit als wissenschaftliche "Hilfskraft"
Juni 1982 bis Mai 1986 angestellt als vollbeschäftigte wissenschaftliche "Hilfskraft" am Institut für Organische Chemie der Universität München

